

N° D'ORDRE :
2548
SÉRIE A, N° 1682

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. COURTINES

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MATRICE MOMENT
ÉLECTRIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 1936 devant la Commission d'examen.

29 AVR 1937

MM. JEAN PERRIN.....	<i>Président.</i>
LOUIS DE BROGLIE..	} <i>Examineurs.</i>
FRANCIS PERRIN....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe

Professeurs honoraires

H. LEBESGUE.	GOURSAT.	DANGEARD.
A. FERNBACH.	GUILLET.	JANET
A. LEDUC.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
Émile PICARD.	FREUNDLER.	MARCHIS.
Rémy PERRIER.	AUGER.	VESSIOT.
Léon BRILLOUIN.	BLAISE.	PORTIER.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY....	T Enseignement de Physique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ..	T Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	P. JOB.....	Chimie générale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	PRENANT.....	Zoologie.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	COMBES.....	Botanique (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).	CROZE.....	Recherches physiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
A. GUILLIERNOND.	T Botanique.	LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON ..	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK



A MES PARENTS

A MONSIEUR PAUL LANGEVIN

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MATRICE MOMENT ÉLECTRIQUE

Par M. COURTINES

INTRODUCTION

L'étude, en théorie quantique, de la polarisation diélectrique a fait l'objet de nombreux travaux, pour lesquels nous renverrons au traité d'ensemble publié par J. H. Van Vleck ⁽¹⁾. Nous en détacherons tout spécialement les beaux mémoires de J. H. Van Vleck ⁽²⁾ et K. F. Niessen ⁽³⁾ et nous en retiendrons l'enseignement suivant.

La formule classique de Langevin-Debye exprime le moment moléculaire χ , induit par un champ électrique F faible, sous la forme :

$$\chi = \left(\frac{\sigma^2}{3kT} + \alpha \right) F ;$$

σ et α sont deux constantes, dont la première désigne un « moment permanent rigide », désorienté par l'agitation thermique et partiellement orienté par F.

Grâce à certaines hypothèses, qui sont la traduction, en langage quantique, des notions de *molécule rigide* et d'*espèce chimique isolée* (au double sens de la chimie des

⁽¹⁾ *The Theory of electric and Magnetic Susceptibilities*, par J. H. VAN VLECK (Clarendon Press, Oxford), 1 vol. (1932).

⁽²⁾ J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, **29** (1927), 727 ; **30** (1927), 31.

⁽³⁾ K. F. NIESSEN, *Phys. Rev.*, **34** (1929), 253.

réactions et de la physique spectrale), on retrouve la formule de Langevin-Debye, sans le terme constant α . L'hypothèse de pureté spectrale ne permet que des transitions « basse fréquence », dont l'énergie est petite vis-à-vis de kT , en sorte qu'au total il n'intervient que des niveaux assez voisins de l'état fondamental et tout se passe comme si l'état fondamental était « isolé ». L'introduction de transitions à « haute fréquence », dont l'énergie est grande vis-à-vis de kT , fait apparaître la constante α . Les transitions à « moyenne fréquence », comparables à kT , restent exclues.

Ces mêmes hypothèses ont permis à K. F. Niessen d'obtenir la formule complète de Langevin :

$$\chi = \sigma \left[\coth \frac{\sigma F}{kT} - \frac{kT}{\sigma F} \right].$$

*
*
*

Ces travaux restent insuffisants, tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique.

Expérimentalement, les espèces chimiques spectralement isolées, au sens des hypothèses de Van Vleck, ne se rencontrent que tout à fait exceptionnellement. En règle générale, les spectres sont largement étendus et les intervalles spectraux sont, presque toujours, du type « moyenne fréquence » ; c'est-à-dire que les énergies mises en jeu dans les transitions entre états voisins de l'état fondamental ne sont ni très petites ni très grandes vis-à-vis de l'énergie thermique kT .

Du point de vue théorique, il y a lieu de préférer, à la formule trop simple de Langevin-Debye, une formule qui tienne compte des champs élevés. La « démonstration » que donne K. F. Niessen de la formule complète de Langevin appelle des critiques diverses. Elle est fondée sur une proposition très importante, que, par la suite, nous appellerons *théorème de Niessen* et qui relie de façon très simple les

moyennes discontinues de la théorie quantique et les moyennes continues de la théorie classique.

Soit, appliqué suivant l'axe oz , un champ que l'on fait tendre vers zéro. A la limite, lorsque ce champ devient nul, l'axe oz joue le rôle d'un axe « arbitrairement privilégié » (du point de vue mathématique) dans un problème *physiquement isotrope*. Il intervient alors une *dégénérescence d'orientation*. Chaque terme spectral est obtenu par la confusion de $2j + 1$ termes spectraux (j entier ou demi-impair), relevant d'un indice m variable (par unité) de $-j$ à $+j$. Un troisième indice, n , pourra servir à distinguer les termes de même multiplicité j . Les $2j + 1$ niveaux (n, j, m) , à n et j donnés, étant devenus indiscernables, une grandeur quelconque n'a plus qu'un sens physique global : il faut ajouter les contributions, à cette grandeur physique, de tous ces $2j + 1$ niveaux. La *moyenne quantique* d'une grandeur physique sera le quotient, par $2j + 1$, de cette somme de $2j + 1$ termes.

La grandeur physique dont nous parlons peut-être, par exemple, la puissance $r^{\text{ème}}$ du moment électrique Z suivant oz . Pour le niveau global (n, j) , ensemble des $2j + 1$ niveaux (n, j, m) , la *moyenne quantique* sera :

$$\frac{\sum_m (Z^r)_{n, j, m ; n, j, m}}{2j + 1}$$

moyenne de $2j + 1$ éléments diagonaux de la matrice $((Z^r))$.

Nous énoncerons le *théorème de Niessen*, relatif à une *molécule rigide*, en disant que *cette moyenne quantique est égale à la moyenne classique* :

$$P_{n, j}^r \frac{\int \cos^r \theta d\omega}{\int d\omega}$$

obtenue en supposant une *distribution isotrope de moments rigides égaux* à $P_{n, j}$. L'angle θ désigne la distance angu-

laire d'un élément de surface sphérique $d\omega$ à l'axe oz . Les deux intégrales sont étendues à la sphère complète.

Les deux moyennes sont nulles si r est impair. Si r est pair, elles ont pour valeur commune :

$$\frac{P_{n,j}''}{r+1}$$

..

La « démonstration » donnée par Niessen de ce théorème met en jeu les considérations suivantes.

L'hypothèse de « rigidité moléculaire » se traduit par la séparation des variables d'espace en variables de configuration et variables d'orientation. Les fonctions d'onde se présentent comme produits d'une fonction U_n des variables de configuration par une fonction $f_{n,j,m}(\theta, \varphi, \psi)$ des angles d'orientation θ, φ, ψ . Niessen présente comme une application du *principe de stabilité spectroscopique* le fait que

$$\sum_m |f_{n,j,m}|^2$$

est indépendant de θ, φ, ψ . Son théorème en découle.

On vérifie directement, sur les premières fonctions sphériques, dont on connaît l'expression, que cette indépendance est exacte. Niessen a raison de tenir ce fait pour général. Mais nous n'avons pu trouver de démonstration de cette propriété dans la littérature. Rattacher, d'autre part, cette propriété à la « stabilité spectroscopique » nous paraît hasardeux. Les seules données traduisant à *coup sûr* des grandeurs observables sont des éléments de matrices, obtenues par *intégration* des fonctions convenablement opérées. On rattache, d'ordinaire, au module $|f_{n,j,m}|$ le sens d'une « densité électrique », et cela avec un succès certain. C'est une *hypothèse heureuse*, mais une *hypothèse supplémentaire*, greffée sur les hypothèses fondamentales qui définissent la mécanique quantique et sa logique interne.

Au surplus, cette notion de « densité électrique » se traite par des méthodes bien différentes de celles qui définissent les propriétés des éléments matriciels. Et l'on ne conçoit point, par exemple, la raison mathématique pour laquelle la symétrie sphérique, valable pour la somme des secondes puissances de $|f'|$, ne l'est plus pour les puissances supérieures.

..

L'insuffisance dans la rigueur, que nous reprochons à la démonstration de Niessen, se complète d'une insuffisance de validité. Nous montrerons, au cours de ce travail, que l'hypothèse de rigidité n'est aucunement nécessaire. Le théorème est vrai pour toute matrice autocommutable, c'est-à-dire pour une grandeur vectorielle dont les composantes cartésiennes sont décrites par trois matrices commutables deux à deux.

Mais, si la validité du théorème de Niessen est plus large encore que ne le supposait son auteur, son utilité laisse à désirer. Pour obtenir la formule de Langevin, il a fallu que Niessen fasse appel au complément d'hypothèses introduit par Van Vleck et relatif à la simplicité spectrale. Pour obtenir des formules plus générales, analogues aux combinaisons ⁽¹⁾ de formules de Langevin que donnent les mélanges d'espèces chimiques, il faudrait posséder des formes plus « fines » du théorème de Niessen, relatives, non plus aux éléments diagonaux :

$$(Z^r)_{n,j,m;n,j,m},$$

(1) Par « combinaisons de formules de Langevin », nous entendons des expressions de la forme :

$$\chi = \frac{kT}{F} \frac{\sum_i \varpi_i \left[\operatorname{ch} \left(\frac{F\sigma_i}{kT} \right) - \frac{kT}{F\sigma_i} \operatorname{sh} \left(\frac{F\sigma_i}{kT} \right) \right]}{\sum_i \varpi_i \frac{kT}{F\sigma_i} \operatorname{sh} \left(\frac{F\sigma_i}{kT} \right)}.$$

Les quantités ϖ_i sont les probabilités *a priori* des moments σ_i .

mais à des produits de r éléments de la matrice Z . Au cours de notre démonstration du théorème de Niessen, nous sommes précisément conduits à donner ces formes plus fines du théorème. Mais leur applicabilité n'est pas complète. Nous verrons que la faute en est à la notion même du moment radial, très difficile à mettre en œuvre, délicate même à définir de façon précise.

..

L'indigence du domaine expérimental couvert par les hypothèses de Van Vleck appelle tout naturellement l'effort vers son élargissement. Les difficultés sont très grandes. Ce n'est point sans raisons évidentes que Van Vleck a limité son travail à ce domaine et à ses alentours immédiats : c'est le seul qui se prête sans difficultés au calcul.

Le but du présent travail est une sorte de « dégrossissage » des généralisations possibles. Notre effort a été triple :

1° Nous nous sommes posé la question : jusqu'où peut-on aller sans introduire aucune hypothèse ? Peut-on faire un parallèle entre la complexité spectrale d'une particule donnée et la complexité d'un mélange d'espèces chimiques, prévoyant ainsi des formules du type « mélange de formules de Langevin » ?

Cette partie de notre travail est absolument négative. Nous montrons même, par l'exemple des spectres atomiques, *l'essentielle insuffisance de toute théorie quantique de la polarisation diélectrique tant qu'elle reste fondée sur l'application d'un champ uniforme, constant dans le temps et illimité dans l'espace.*

2° Nous avons cherché à mettre les formules de polarisation sous une forme telle que les hypothèses s'introduisent, pour ainsi dire, d'elles-mêmes, localisant ainsi leur influence et leur validité.

3° En l'absence de toute hypothèse possible, en présence

d'un spectre *donné*, dont l'étalement énergétique et les intensités d'émission sont connus à l'avance, nous avons cherché diverses formes possibles de calcul, équivalentes d'un point de vue mathématique, mais entre lesquelles il est possible de choisir la plus *commode* selon le cas particulier envisagé.

*
* *

La première partie de ce travail étudie *in abstracto* la matrice moment électrique, sans autre hypothèse particulière que celles qui ont donné naissance à la théorie de Heisenberg-Jordan.

On sait qu'il y a équivalence, en un certains sens, entre le langage des matrices et celui des fonctions d'ondes. Plus précisément, les fonctions d'ondes permettent, par intégration de produits de ces fonctions convenablement opérées, de dégager les éléments des matrices introduites par Heisenberg et Jordan. Les transformations unitaires de l'espace fonctionnel, en mécanique ondulatoire, induisent les transformations unitaires de la mécanique quantique. La réciproque est plus que douteuse. Nous ne sommes pas certains que les matrices de la mécanique quantique définissent le seul espace fonctionnel décrit par Hilbert. Il se pourrait que la même mécanique quantique relevât, outre la mécanique ondulatoire, de diverses autres « mécaniques fonctionnelles ». Peut-être l'évolution ultérieure de la physique conduira-t-elle à substituer à la mécanique ondulatoire une autre mécanique fonctionnelle. Il semble que, par sa simplicité même, par l'absence d'intermédiaires entre l'algorithme et la donnée concrète, la mécanique quantique doive échapper à ces remaniements possibles, et que seule soit susceptible d'évolution l'expression particulière d'une forme hamiltonienne donnée. C'est l'une des raisons qui nous ont fait préférer, presque toujours, au cours de ce travail, le langage des matrices au langage des ondes.

Une seconde raison est que les méthodes d'analyse matricielle, pour offrir un aspect moins « élégant », plus « touffu », ne relèvent que de notions mathématiques très élémentaires et fort répandues. Tout ce que nous étudions se retrouve, évidemment, en langage ondulatoire. Mais la théorie des groupes semble alors nécessaire et cette théorie, par son abstraction même, ne trouve qu'une audience restreinte. En parlant théorie des groupes, nous eussions, certes, gagné en brièveté dans les démonstrations; mais il eût fallu ou bien nous étendre sur les principes et redire, moins bien qu'ils ne l'ont fait, ce que d'autres ont admirablement dit⁽¹⁾; ou bien renvoyer à leurs ouvrages et couper, par là même, le fil des idées. Quand nous avons trouvé que cela valait la peine d'être fait, nous avons repris, en langage de la théorie des groupes, les démonstrations déjà faites et, comme cela devenait alors un accessoire, nous avons pu renvoyer aux ouvrages spéciaux.

Une dernière raison de méfiance envers la mécanique ondulatoire est venue des facilités de suggestion dont elle fait preuve. Admirable instrument de découverte, la mécanique ondulatoire vient au secours de notre besoin d'images, que la mécanique quantique met en désarroi. Elle substitue à l'ancien concret mécaniste un concret plus affiné, plus flou, support fragile auquel notre esprit est heureux de se confier. Mais ce peut être un support fallacieux. Nous en voulons pour preuve la notion de moment électrique intrinsèque. Si, comme l'a fait Niessen, on substitue aux coordonnées cartésiennes les coordonnées intrinsèques, il est facile

(1) Cf. *Gruppentheorie und Quantenmechanik*, par Hermann Weyl (Hirzel, 1928); *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren*, par Eugen Wigner (Vieweg, 1931); *Die Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik*, par B. L. Van der Waerden (Springer, 1932); *Introduction à la théorie des groupes et à ses applications à la physique quantique*, par Edmond Bauer (Presses Universitaires, 1933).

de définir un moment intrinsèque. Mais ses conséquences matricielles offrent des difficultés sur lesquelles nous aurons à insister ⁽¹⁾. Il semble bien que les coordonnées intrinsèques sont un terrain dangereux, sur lequel on ne saurait s'aventurer sans précautions. Mais elles offrent le précieux avantage de *suggérer* les solutions matricielles possibles et, comme telles, ne sont pas à rejeter *a priori*.

Cette étude matricielle est inspirée de l'ouvrage classique de Born et Jordan ⁽²⁾, auquel nous nous référons par la notation B. J.

La « matrice moment électrique » est étudiée sous la forme d'une *matrice-vecteur auto-commutable*. La notion d'auto-commutabilité impose une structure particulière, qui est une généralisation de celle indiquée B. J., § 32; elle entraîne l'existence d'une matrice unitaire d'un type spécial, que nous appelons, d'un terme volontairement vague, *matrice de remaniement*, et qui définit une transformation appliquée à des types uniformes fondamentaux.

La notion de matrice-vecteur résulte de l'introduction du groupe des rotations : elle permet de comprendre les formules de commutation qui définissent les relations mutuelles du moment électrique et du moment de quantité de mouvement. Au cours de cet exposé (purement géométrique) des propriétés de la matrice-vecteur, nous avons, pour les raisons déjà mentionnées, évité d'introduire la notion de groupe et, par suite, la rotation infinitésimale, qui simplifie le raisonnement, mais le rend moins élémentaire (Par contre, à la fin de la deuxième partie, nous profitons de l'importance du théorème de Niessen pour revenir sur la notion de matrice-vecteur et nous développons, en théorie des groupes, la notion plus générale de *matrice-tenseur*).

⁽¹⁾ Chap. II, § 2.

⁽²⁾ *Elementare Quantenmechanik*, par Max Born et Pascual Jordan (Springer, 1930).

Le « mirage polaire » d'une matrice-vecteur fait l'objet du dernier paragraphe de cette première partie. Outre l'introduction, bien connue, du caractère de mirage et de la sélection spéciale à ce caractère de mirage, nous obtenons une séparation des « moments propres » en leurs valeurs positives et négatives, qui est une curieuse propriété de « nullité par compensation » du moment moyen correspondant à chaque état non perturbé.

*
*
*

Dans la seconde partie, nous étudions l'effet Stark aux champs intenses et le théorème de Niessen, considérés tous deux comme des conséquences directes de la première partie.

Nous montrons que les phénomènes d'ionisation sont inclus dans la structure-même de la matrice-moment. L'étude de l'effet Stark aux champs élevés conduit, en effet, à une équation caractéristique divergente, à un *spectre continu*, dont l'ionisation est l'interprétation logique. Le calcul des conditions d'ionisation se ramène donc à l'étude des diverses limites de convergence de l'équation de perturbation.

Le théorème de Niessen est étudié, dans le langage matriciel, comme le développement nécessaire des idées essentielles exposées B. J., § 30. Au cours de cette démonstration, notre souci constant a été de chercher des formes plus « fines » de ce théorème, qui permettent de s'affranchir, dans l'étude de la polarisation diélectrique, des hypothèses trop limitatives de Van Vleck. Le souci de brièveté et l'inutilité pratique de ces formes nous ont, d'ailleurs, conduit à ne pas les reproduire. Mais la méthode qui permet de les obtenir nous paraît suffisamment dégagée.

*
*
*

La troisième partie est consacrée à la polarisation diélectrique. Nous ne reviendrons pas sur ce que nous avons dit à

ce sujet et qui explique la forme un peu spéciale sous laquelle cette étude se présente.

Outre les diverses formes générales sous lesquelles on peut mettre le moment induit χ , nous étudions des applications à deux types simples de particules.

Nous retrouvons, pour les susceptibilités atomiques, le même type de difficultés déjà rencontré par Planck, et qui est dû au nombre infini des termes spectraux possibles : la susceptibilité à laquelle conduisent ces méthodes de calcul est infinie. Comme on le sait, l'introduction d'une statistique tenant compte du volume occupé par la substance permet d'écarter ces difficultés.

Par contre, les susceptibilités moléculaires, pour les molécules atomiques bipolaires, se prêtent à un examen profitable, lorsqu'on s'affranchit des mouvements électroniques (intra-atomiques).

*
* *

Ce travail a été fait au Laboratoire de Physique Expérimentale du Collège de France.

Je remercie M. Paul Langevin, directeur de ce Laboratoire, qui m'a orienté vers ce travail et n'a cessé de me témoigner un encouragement précieux et une bienveillance inlassable qui appellent toute ma reconnaissance. Je veux aussi remercier M. Edmond Bauer, sous-directeur de ce même Laboratoire, qui m'a procuré l'aide morale et matérielle nécessaire, au cours de profitables entretiens quasi journaliers.

CHAPITRE PREMIER

Structure du Moment électrique.

§ 1. Notations et Définitions. Les systèmes canoniques α et β .

— Nous désignerons par $\vec{M}$ le moment de quantité de mouvement, par M_x, M_y, M_z ses composantes rectangulaires. $\vec{P}$ sera le moment électrique : X, Y, Z seront ses composantes.

Nous poserons :

$$\begin{cases} \Lambda = M_x + iM_y \\ \Pi = X + iY \end{cases}$$

$\vec{M}$ et $\vec{P}$ sont des symboles. $M_x, M_y, M_z, X, Y, Z, \Lambda, \Pi$ sont des matrices.

Suivant la notation habituelle (B. J., p. ex.), nous appellerons A^* la matrice conjuguée d'une matrice A , $\tilde{A}$ la transposée de A et $A^\dagger$ la matrice adjointe de A .

Nous poserons :

$$\begin{aligned} M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 &= M^2, \\ X^2 + Y^2 + Z^2 &= P^2. \end{aligned}$$

M et P sont deux nouvelles matrices.

*
..

Pour obtenir les expressions de ces diverses matrices après application du champ, nous aurons, comme on le fait habituellement, à transformer unitairement leurs expressions pour le champ nul, expressions qui sont connues (B. J., §§ 27 et 29).

Il peut sembler utile, par contre, en vue de l'établissement

de formules indépendantes d'un Hamiltonien particulier, de chercher à épuiser le contenu logique des règles de commutation qui définissent $\vec{M}$ et $\vec{P}$. Les deux points de vue doivent d'ailleurs se raccorder et leurs résultats coïncider. Nous choisirons le second point de vue, parce qu'il permet de mieux localiser les hypothèses.

..

Les règles de commutation ⁽¹⁾

$$(1) \quad [M^2, M_x] = [M^2, M_y] = [M^2, M_z] = 0$$

$$(2) \quad \begin{cases} [M_x, Z] = 0 \\ [M_x, \Pi] = i\Pi \end{cases} \quad \begin{cases} [\Pi, \Lambda] = 0 \\ [\Pi, \Lambda^\dagger] = 2iZ \end{cases}$$

résultent de la définition - même des variables canoniques, si l'on ne tient pas compte des spins. Heisenberg et Jordan ⁽²⁾, dans leur calcul de perturbation relatif à l'effet Zeeman, ont admis, par analogie, que ces règles s'étendent aux spins. Nous verrons, par la suite, que l'on peut obtenir ces règles, indépendamment de toute hypothèse relative aux spins, comme conséquence de la définition des matrices-vecteurs.

Joignons aux règles de commutation ⁽²⁾ la symétrie de rotation autour du champ F, supposé dirigé suivant oz. La suite de raisonnements exposée B. J., § 27, définit, *dans un certain système canonique*, sur lequel nous aurons à revenir, la forme des matrices moment de quantité de mouvement :

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} M^2 = j(j+1) \frac{h^2}{4\pi^2} \end{array} \right.$$

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_x(m) = m \frac{h}{2\pi}, \end{array} \right. \quad |m| \leq j.$$

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Lambda_{(m+j, m)} = \Lambda_{(m, m+j+1)}^\dagger = \frac{h}{2\pi} \sqrt{(j-m)(j+m+1)}. \end{array} \right.$$

(1) Nous rappelons que l'on a par définition :

$$[A, B] = \frac{2\pi i}{h} (AB - BA). \text{ (Notation de B. J.).}$$

(2) *Zeitschrift für Physik*, 37 (1926), 263.

M^2 est diagonale et ne dépend que de j .

M_x est diagonale et ne dépend que de m .

Λ dépend de j et de m , est diagonale en n et j et *non hermitienne* (puisque'elle n'a que des éléments $m + 1, m$).

M_x et M_y sont données par les équations :

$$\begin{cases} M_x = \frac{1}{2} (\Lambda + \Lambda^\dagger) \\ M_y = \frac{1}{2i} (\Lambda - \Lambda^\dagger) \end{cases}$$

La possibilité d'une transformation unitaire qui rende M_x et M^2 diagonales complètes et Λ semi-diagonale résulte des règles (1).

*
* *

Précisons rapidement cette notion de symétrie.

En mécanique ondulatoire, les fonctions propres ψ , grandeurs non observables, n'ont aucune raison de respecter la symétrie du problème et ne la respectent pas en fait. Mais, d'une part, les fonctions que l'on déduit de ψ par une opération qui conserve le problème sont fonctions propres au même titre que ψ et décrivent le même « état », qui devient multiple. D'autre part, certaines *opérations* effectuées sur les fonctions propres rétablissent une symétrie déterminée ; ce sont précisément les opérations qui conduisent aux éléments de matrice. Exprimés dans un système particulier que nous appellerons *normal*, ces derniers représentent des aspects observables d'une grandeur physique ; ils doivent nécessairement, comme tels, posséder la symétrie observable sur cette grandeur.

Le champ électrique et le champ magnétique (appliqués *séparément*) conservent une symétrie de rotation pour les grandeurs observables : si l'on fait tourner autour de oz (direction du champ), d'un angle arbitraire, soit les axes ox et oy , soit une direction de plan, passant par oz et choisie comme direction privilégiée dans la particule, on obtient

un second système d'axes de référence ou une seconde direction de plan privilégié (c'est-à-dire une seconde particule) que rien, pour ce problème, ne distingue des anciennes données. Si la matrice que l'on étudie représente une grandeur scalaire, ces rotations la conservent, élément par élément. Si trois matrices représentent les composantes d'un vecteur, leurs éléments se modifient, dans une rotation d'axes, comme les composantes d'un vecteur. Enfin, pour une grandeur quelconque, la rotation du plan privilégié, n'étant qu'un cas particulier de changement de problème dynamique, relève d'une transformation unitaire et, comme telle, ne modifie pas les traces : plus précisément, les traces partielles en m ne sont pas altérées (matrice unitaire échelonnée en m).

On tire de cet ordre de considérations deux types de conséquences.

Le premier type résulte de la notion de substitution identique (B. J., p. 139). La matrice unitaire dont découlent les rotations autour de oz est :

$$U(\alpha) = e^{-\frac{2\pi i}{h} \alpha M_z},$$

α désignant l'angle de rotation. Pour $\alpha = 2\pi$, il y a substitution identique. On en déduit la formule (4).

Un second type de conséquences est développé B. J., § 30 : c'est l'invariance des produits-scalaires de matrices-vecteurs. Nous y reviendrons par la suite, à propos du théorème de Niessen.

..

Si l'isotropie est complète, on peut rendre la matrice hamiltonienne H diagonale en même temps que M^2 et M_z . Dans le cas plus général d'une symétrie de rotation autour d'un seul axe, il n'en est pas ainsi. Quand les matrices M^2 , M_z , Λ ont pris la forme ci-dessus, H n'est pas diagonale, sauf par rapport à l'indice m (M_z , étant intégrale du mou-

vement, est commutable avec H ; d'où la forme diagonale de H par rapport à m). H sera de la forme :

$$H \begin{pmatrix} n, n' \\ j, j' \\ m \end{pmatrix}.$$

Nous dirons que les matrices sont exprimées en système canonique β .

Inversement, si, pour résoudre le problème dynamique, on donne à H la forme diagonale, M^2 et Λ perdent, en général, leur forme (3) et (5). *Nous dirons alors que le système de matrices est exprimé dans un système canonique α .*

On passera de α à β par une transformation unitaire échelonnée en m :

$$U \begin{pmatrix} n, n' \\ j, j' \\ m \end{pmatrix}.$$

..

La condition nécessaire et suffisante pour qu'une matrice unitaire n'altère ni M^2 ni M_x est qu'elle soit diagonale en m et j . Pour qu'une matrice $U \begin{pmatrix} n, n' \\ j \\ m \end{pmatrix}$ n'altère pas Λ , il faut et il suffit que les éléments correspondant aux mêmes valeurs de n , n' et j et aux $2j + 1$ différentes valeurs possibles pour m , à j donné, soient égaux; c'est-à-dire que U peut être de la forme :

$$V \begin{pmatrix} n, n' \\ j \end{pmatrix} E_{2j+1}^{(m)}$$

en désignant $E_{2j+1}^{(m)}$ la matrice-unité de rang $2j + 1$ et par $V \begin{pmatrix} n, n' \\ j \end{pmatrix}$ une matrice unitaire à deux indices n, j , diagonale en j . Ici, les indices m et j sont considérés comme *liés*.

Plus généralement, toute matrice unitaire U sera acceptable, pourvu qu'elle soit de la forme :

$$V \begin{pmatrix} n, n' \\ j \end{pmatrix} E_{2j+1}^{(m)},$$

où $E_{2j+1}^{(m)}$ désigne une matrice diagonale dépendant du seul indice m , variant de $-\infty$ à $+\infty$, et dont les éléments sont

égaux à l'unité lorsque $-j \leq m \leq +j$; ils ont une valeur arbitraire pour $m > j$ ou pour $m < -j$.

En particulier, U pourra être de la forme :

$$V_j^{(n,n')} E(m),$$

en désignant par $E(m)$ la matrice-unité de rang infini, dont les éléments, tous égaux à l'unité, sont repérés par un indice m variant de $-\infty$ à $+\infty$. Ici, les indices j et m sont devenus *totalelement indépendants l'un de l'autre*. Les éléments d'une matrice quelconque A correspondant à un couple d'indices j, m interdit ($j < |m|$) étant posés nuls, la transformation $V_j^{(n,n')} E(m)$ les conserve nuls. En outre, la forme diagonale en j et m de cette matrice unitaire a pour conséquence que seuls sont utiles, pour la transformation d'un élément :

$$A \begin{pmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{pmatrix},$$

de A les éléments $\left(U^{-1}\right) \begin{pmatrix} n_1 \\ j_1 \\ m_1 \end{pmatrix}, U \begin{pmatrix} n_2 \\ j_2 \\ m_2 \end{pmatrix}$ correspondant à des couples d'indices $(j_1, m_1), (j_2, m_2)$, tolérés par la matrice A .

Le système β n'est défini qu'à une transformation près de ce type.

Quant au système α , par suite de la symétrie de révolution autour du champ, il n'est défini qu'à une transformation unitaire près :

$$U = e^{im\varphi}$$

(matrice diagonale dont les éléments ne diffèrent que par l'indice m). φ désigne l'angle de rotation des axes ox, oy autour de oz .

*
* *

Notons enfin que les formules (1) et (2) définissent, plus généralement que (5) :

$$|A^2|_{m+1,m} = \frac{h^2}{4\pi^2} (j-m)(j+m+1)$$

quand M^2 et M_3 sont donnés par (3) et (4).

Nous aurons donc, en général :

$$\Lambda_{m+1,m}^n = \varepsilon_j^n \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \frac{h}{2\pi}$$

avec $|\varepsilon_j^n|^2 = 1$.

Il existe une transformation unitaire $U_m^{n,n'}$ qui restitue la forme (5). Aucune transformation de cette sorte ne change M_3 ni M^2 . Elle transforme Λ en Λ' , forme (5).

On a :

$$\Lambda_{m+1,m}^n U_m^{n,n'} = U_{m+1,m+1}^{n,n'} \Lambda_{m+1,m+1}^{n'}$$

d'où :

$$\varepsilon_j^n \frac{h}{2\pi} \sqrt{(j-m)(j+m+1)} U_m^{n,n'} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{(j-m)(j+m+1)} U_{m+1}^{n,n'}$$

c'est-à-dire :

$$U_{m+1}^{n,n'} = \varepsilon_j^n U_m^{n,n'}.$$

Choisissons *arbitrairement* les sous-matrices correspondant au plus petit m positif (0 ou $\frac{1}{2}$). Soit m_0 cette valeur de m . On a :

$$\sum_{n_1} U_{m_0}^{n,n_1} \left(U_{m_0}^{n',n_1} \right)^* = \delta(n,n')$$

quels que soient n, n', j . Toutes les autres sous-matrices résulteront, par récurrence, de ces premières : *elles sont unitaires*.

On a en effet :

$$\sum_{n_1} U_{m+1}^{n,n_1} \left(U_{m+1}^{n',n_1} \right)^* = \sum_{n_1} \varepsilon_j^n U_m^{n,n_1} (\varepsilon_j^{n'})^* \left(U_m^{n',n_1} \right)^* = \varepsilon_j^n (\varepsilon_j^{n'})^* \sum_{n_1} U_m^{n,n_1} \left(U_m^{n',n_1} \right)^*.$$

Si donc on a :

$$\sum_{n_1} U_m^{n,n_1} \left(U_m^{n',n_1} \right)^* = \delta(n,n')$$

on a :

$$\sum_{n_1} U_{m+1}^{n,n_1} \left(U_{m+1}^{n',n_1} \right)^* = \varepsilon_j^n (\varepsilon_j^{n'})^* \delta(n,n') = \delta(n,n')$$

en vertu de :

$$\varepsilon_j^n (\varepsilon_j^n)^* = 1.$$

L'expression de Λ en système β est un cas particulier de ces expressions plus générales.

§ 2. Le moment électrique. — La connaissance de M_z et les règles (2) définissent les matrices z et Π (B. J., § 29) sous la forme :

$$(6) \quad \begin{cases} Z_{j,j}^{n,n} = m a_{j,j}^{n,n'} \\ Z_{j,j-1}^{n,n'} = -\sqrt{j^2 - m^2} a_{j,j-1}^{n,n'} \\ Z_{j-1,j}^{n,n'} = -\sqrt{j^2 - m^2} a_{j-1,j}^{n,n'} \end{cases}$$

$$(7) \quad \begin{cases} \Pi_{m+1,m}^{n,n'} = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} a_{j,j}^{n,n'} \\ \Pi_{m+1,m}^{n,n'} = \sqrt{(j+m)(j+m+1)} a_{j,j-1}^{n,n'} \\ \Pi_{m+1,m}^{n,n'} = -\sqrt{(j-m)(j-m-1)} a_{j-1,j}^{n,n'} \end{cases}$$

Les matrices Z et a sont hermitiennes. Il ne l'est pas, puisqu'il possède des éléments $(m+1, m)$ et non des éléments $(m, m+1)$.

Z est échelonnée en m .

Seules les combinaisons d'indices (j, j) , $(j, j-1)$, $(j-1, j)$ donnent lieu à des éléments différents de zéro.

m doit être remplacé par zéro, dans $Z_{j,j}^{n,n'}$, si $|m| > j$.

De même, tous les radicaux doivent être remplacés par zéro, lorsque la quantité sous le radical est négative ou devient négative par changement du signe de m .

Ces formes sont valables dans tout système β . Dans le système α , elles devront, en général, être modifiées. Mais, tant que la symétrie de rotation autour de oz sera respectée, Z restera diagonale en m ; Π n'aura encore que des éléments $(m+1, m)$.

..

Pour établir ces formules, on n'a pas utilisé toutes les règles de commutation. La commutabilité des matrices Z et Π a été passée sous silence :

La condition :

$$(8) \quad [\Pi, Z] = 0$$

entraîne une loi de récurrence pour les éléments $a_{j,j'}^{n,n'}$ de la matrice à deux indices a . On calcule, en effet :

$$\left\{ \begin{array}{l} (\Pi Z - Z\Pi)_{m+1,m}^{j,j'-1} = \sqrt{(j+m)(j+m+1)} \\ \quad \left\{ (j-1) \sum_{n_1} a_{j,j'-1}^{n,n_1} a_{j-1,j'-1}^{n_1,n'} - (j+1) \sum_{n_1} a_{j,j}^{n,n_1} a_{j,j'-1}^{n_1,n'} \right\} \\ (\Pi Z - Z\Pi)_{m+1,m}^{j,j} = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \\ \quad \left\{ \begin{array}{l} (2j+3) \sum_{n_1} a_{j,j+1}^{n,n_1} a_{j+1,j}^{n_1,n'} - \sum_{n_1} a_{j,j}^{n,n_1} a_{j,j}^{n_1,n'} \\ - (2j-1) \sum_{n_1} a_{j,j-1}^{n,n_1} a_{j-1,j}^{n_1,n'} \end{array} \right\} \end{array} \right.$$

Les autres éléments de $\Pi Z - Z\Pi$ sont nuls.

D'où les formules de récurrence :

$$\begin{aligned} (9) \quad & \left\{ \begin{array}{l} (j-1) \sum_{n_1} a_{j,j'-1}^{n,n_1} a_{j-1,j'-1}^{n_1,n'} = (j+1) \sum_{n_1} a_{j,j}^{n,n_1} a_{j,j'-1}^{n_1,n'} \\ \sum_{n_1} a_{j,j}^{n,n_1} a_{j,j}^{n_1,n'} + (2j-1) \sum_{n_1} a_{j,j-1}^{n,n_1} a_{j-1,j}^{n_1,n'} \\ (10) \quad \quad \quad = (2j+3) \sum_{n_1} a_{j,j+1}^{n,n_1} a_{j+1,j}^{n_1,n'} \end{array} \right. \end{aligned}$$

..

Parmi toutes les formes possibles pour a , compatibles avec (9) et (10), il y a la forme

$$b_{j,j'}^n$$

diagonale en n .

(9) et (10) s'écrivent, dans ce cas :

$$\begin{aligned} (11) \quad & \left\{ \begin{array}{l} [(j-1)b_{j-1,j-1}^n - (j+1)b_{j,j}^n] b_{j,j-1}^n = 0 \\ (12) \quad |b_{j,j}^n|^2 + (2j-1)|b_{j,j-1}^n|^2 = (2j+3)|b_{j,j+1}^n|^2 \end{array} \right. \end{aligned}$$

Elles peuvent s'écrire encore, en multipliant (11) par j et (12) par $(2j + 1)$:

$$\begin{aligned} (11') & \left\{ \begin{aligned} [j(j-1)b_{j-1,j-1}^n - j(j+1)b_{j,j}^n] b_{j,j-1}^n &= 0 \\ (2j-1)(2j+1) \left[|b_{j,j-1}^n|^2 - \frac{j^2(j+1)^2 |b_{j,j}^n|^2}{j^2} \right] \\ (12') & \left\{ \begin{aligned} &= (2j+1)(2j+3) \left[|b_{j,j+1}^n|^2 - \frac{j^2(j+1)^2 |b_{j,j}^n|^2}{(j+1)^2} \right]. \end{aligned} \right. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Soit i_n la valeur de j qui, dans l'ordre des j croissants, marque la première apparition d'un élément $b_{j,j}^n$ différent de zéro. Nous aurons :

$$\left| \begin{aligned} b_{i_n-1, i_n-1}^n &= 0 \\ b_{i_n, i_n}^n &\neq 0. \end{aligned} \right.$$

D'où, par (11) :

$$b_{i_n, i_n-1}^n = 0.$$

(12) entraîne alors, par récurrence, la nullité de tous les éléments $b_{j,j-1}^n$ pour $j \leq i_n$.

Inversement, (12) montre que $b_{j,j+1}^n$ est différent de zéro. Si donc, pour n donné, la série des valeurs non nulles de $b_{j,j}^n$ commence à $j = i_n$, celle des valeurs non nulles de $b_{j,j-1}^n$ commence à $j = i_n + 1$.

Ces deux séries se poursuivent sans interruption. L'interruption de la série $b_{j,j}^n$ pour $j = j_0$ entraîne, d'après (11), $b_{j_0, j_0-1}^n = 0$. Mais on aura également, d'après (12) :

$$|b_{j_0-1, j_0-1}^n|^2 + (2j_0 - 3) |b_{j_0-1, j_0-2}^n|^2 = (2j_0 + 1) |b_{j_0, j_0-1}^n|^2 = 0.$$

D'où $b_{j_0-1, j_0-1}^n = b_{j_0-1, j_0-2}^n = 0$ et, par récurrence, la nullité de tous les éléments $b_{j,j}^n$, $b_{j,j-1}^n$, pour $j < j_0$.

Par contre, il se pourra que les éléments $b_{j,j}^n$ ne soient différents de zéro pour aucune valeur de j .

D'où deux types de solutions, fournies par (11') et (12').
Posons :

$$\left\{ \begin{array}{l} p_n = (i_n + 1) b_{i_n, i_n}^n \\ q_n = 2 \sqrt{2} b_{1/2, 3/2}^n \quad \text{ou} \quad q_n = \sqrt{3} b_{0,1}^n \quad (\text{selon que } j \text{ est entier} \\ \text{ou demi-impair}). \end{array} \right.$$

Nous aurons :

Première solution :

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} b_{j,j}^n = \frac{i_n}{j(j+1)} p_n \\ |b_{j,j-1}^n|^2 = \frac{j^2 - (i_n)^2}{j^2(2j-1)(2j+1)} |p_n|^2. \end{array} \right.$$

Deuxième solution :

$$(13') \quad \left\{ \begin{array}{l} b_{j,j}^n = 0 \\ |b_{j,j-1}^n|^2 = \frac{1}{(2j-1)(2j+1)} |q_n|^2. \end{array} \right.$$

Si j est entier, la solution (13') fait partie des solutions (13) : il suffit de poser $i_n = 0$.

Si j est demi-impair, les deux types de solutions sont distincts.

*
* *

Les éléments des matrices électriques sont de la forme :

$$\left| \begin{array}{l} Z_{j,j'}^{n,n'} = \lambda_{j,j'}^m a_{j,j'}^{n,n'} \\ \Pi_{j,j'}^{n,n'} = \mu_{j,j'}^{m+1,m} a_{j,j'}^{n,n'}. \end{array} \right.$$

Une transformation unitaire $V_j^{n,n'} E$, appliquée à Z et Π , transforme ces éléments en :

$$\lambda_{j,j'}^m = \sum_{n_1, n_2} (V^{-1})_j^{n, n_1} a_{j,j'}^{n_1, n_2} V_{j'}^{n_2, n'}$$

et :

$$\mu_{j,j'} = \sum_{m+1, m} (V^{-1})_j^{n, n_1} a_{j,j'}^{n_1, n_2} V_j^{n_2, n'}.$$

C'est dire qu'elle transforme la matrice a (à deux indices) par le moyen de la matrice unitaire à deux indices $V_j^{n, n'}$. Or, cette transformation $V_j^{n, n'} E$ fait passer d'un système β à un autre système β : elle conserve donc la récurrence (9, 10). Il est facile, d'ailleurs, de vérifier directement que la transformation $V_j^{n, n'}$ conserve cette récurrence.

A partir de la forme semi-diagonale $b_{j,j'}^n$, nous déduirons donc une suite de matrices $a_{j,j'}^{n, n'}$ possibles par transformation de b au moyen d'une matrice unitaire $V_j^{n, n'}$ arbitraire, mais semi-diagonale (diagonale en j).

Il est à présumer, puisque toutes les transformations qui conservent le système β sont de ce type, que nous aurons épuisé de la sorte tout le contenu des formules de récurrence (9, 10). Mais cette proposition n'est pas évidente. Il nous faut la démontrer.

Nous voulons donc prouver maintenant qu'il existe une transformation unitaire échelonnée à deux indices $V_j^{n, n'}$ qui rend a diagonale en n .

La démonstration qui va suivre est lourde et ennuyeuse. Nous nous en excusons ; c'est, évidemment, faute d'en connaître une plus élégante que nous nous décidons à la donner.

Elle peut se résumer ainsi.

Le seul fait de mettre en axes les sous-matrices $a_{j,j}$ fait apparaître les solutions (13), (13'). La matrice unitaire qui fait cette opération est, évidemment, du type $V_j^{n, n'}$. Si les valeurs propres des sous-matrices $a_{j,j}$ sont distinctes, $V_j^{n, n'}$ rend diagonales les sous-matrices $a_{j,j-1}$ par la transformation $V_j a_{j,j-1} V_j^{-1} = b_{j,j-1}$. Si ces valeurs propres ne sont

pas distinctes, V_j comporte un arbitraire (échelonné suivant la multiplicité de ces valeurs propres) et les matrices V_j cherchées font partie de cet ensemble.

*
* *

Nous disposons d'au moins une transformation unitaire $V_j^{n,n'}$ qui rende diagonales les sous-matrices $a_{j,j}$; cette transformation reste entachée d'un arbitraire, qui est l'ordre dans lequel sont disposées les diverses valeurs propres de $a_{j,j}$ le long de sa diagonale. A cet arbitraire vient encore s'ajouter celui qui résulte de l'égalité possible de plusieurs valeurs propres. En tous cas, nous sommes maîtres de leur ordre de succession.

Supposons que, sans nous soucier tout d'abord de cet ordre de succession, nous ayons amené toutes les sous-matrices $a_{j,j}$ à la forme diagonale. Nous aurons, en vertu de (9) et (10) :

$$(14) \left\{ \begin{array}{l} a_{j,j-1}^{n,n'} [(j-1)a_{j-1,j-1}^{n,n'} - (j+1)a_{j,j}^{n,n'}] = 0 \\ (2j-1) \sum_{n_1} a_{j,j-1}^{n,n_1} a_{j-1,j}^{n_1,n'} = (2j+3) \sum_{n_1} a_{j,j+1}^{n,n_1} a_{j+1,j}^{n_1,n'} \text{ (pour } n' \neq n) \\ |a_{j,j}^{n,n}|^2 + (2j-1) \sum_{n_1} |a_{j,j-1}^{n,n_1}|^2 = (2j+3) \sum_{n_1} |a_{j,j+1}^{n,n_1}|^2. \end{array} \right.$$

Les sous-matrices $a_{j,j-1}$ sont carrées, comme les sous-matrices $a_{j,j}$. Toutes sont classées par valeurs croissantes de j . Partons de $\varepsilon (= 0$ ou $1/2)$, plus petite valeur admissible pour j . Appelons j_0 la première valeur de j pour laquelle il nous soit donné d'observer une valeur propre différente de zéro dans la sous-matrice a_{j_0,j_0} .

Il pourra se faire que les sous-matrices $a_{j,j-1}$ pour $j \leq j_0$ ne soient pas identiquement nulles, qu'elles aient, par conséquent, des valeurs propres différentes de zéro. Toutes les transformations $V_j^{n,n'}$, pour $j < j_0$, sont sans effet sur les

sous-matrices $a_{j,j}$, puisque ces dernières sont entièrement nulles. Nous avons ainsi toute latitude pour rendre diagonales nos $j_0 - \varepsilon$ matrices $a_{j,j-1}$ ($j \leq j_0$) au moyen des $j_0 - \varepsilon + 1$ matrices unitaires V_j ($j \leq j_0$), par des transformations de la forme :

$$a_{j,j-1} = V_j^{-1} b_{j,j-1} V_{j-1}.$$

Montrons que cette opération est possible.

Pour $j \leq j_0$, (14) se réduit à :

$$(14') \quad (2j - 1) \sum_{n_1} a_{j,j-1}^{n,n_1} a_{j,j-1}^{n',n_1} = (2j + 3) \sum_{n_1} a_{j+1,j}^{n_1,n} a_{j+1,j}^{n_1,n'}$$

valable pour $n \neq n'$ comme pour $n = n'$.

Si nous posons :

$$\sqrt{(2j - 1)(2j + 1)} a_{j,j-1}^{n,n'} = c_j^{n,n'}$$

(14), s'écrit :

$$(14'') \quad c_j c_j^\dagger = c_{j+1}^\dagger c_{j+1}$$

et, comme :

$$(c_j c_j^\dagger)^\dagger = c_j c_j^\dagger,$$

les deux membres de (14'') forment une matrice hermitienne.

Par une transformation :

$$c_j = \hat{V}^{-1} \gamma_j \hat{V}$$

au moyen d'une unitaire $\hat{V}(n, n')$, nous transformons $c_j c_j^\dagger$ en $\hat{V}^{-1} (\gamma_j \gamma_j^\dagger) \hat{V}$ et $c_{j+1}^\dagger c_{j+1}$ en $\hat{V}^{-1} (\gamma_{j+1}^\dagger \gamma_{j+1}) \hat{V}$.

Si donc $\hat{V}$ est choisie de façon à donner à $\gamma_\varepsilon \gamma_\varepsilon^\dagger$ la forme diagonale q^2 (réelle, positive), nous aurons :

$$\gamma_{\varepsilon+2j} \gamma_{\varepsilon+2j}^\dagger = \gamma_{\varepsilon+2j+1}^\dagger \gamma_{\varepsilon+2j+1} = q^2,$$

avec j entier.

Si nous posons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\gamma_{\varepsilon+2j}^{n,n'}}{q_n} = U_{\varepsilon+2j}^{n,n'} \\ \frac{\gamma_{\varepsilon+2j+1}^{n,n'}}{q_{n'}} = U_{\varepsilon+2j+1}^{n,n'} \end{array} \right. \quad (q_n = + \sqrt{(q^2)_n})$$

nous mettons les matrices γ sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_{\varepsilon+2j} = q U_{\varepsilon+2j} \\ \gamma_{\varepsilon+2j+1} = U_{\varepsilon+2j+1} q. \end{array} \right.$$

Les matrices U sont *unitaires*.

Posons enfin :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{\varepsilon+2j} = q^{2j-3} U_{\varepsilon+3}^{-1} U_{\varepsilon+4}^{-1} q^{-2} U_{\varepsilon+5}^{-1} U_{\varepsilon+6}^{-1} q^{-2} \dots \\ \dots q^{-2} U_{\varepsilon+2j-3}^{-1} U_{\varepsilon+2j-2}^{-1} q^{-2} U_{\varepsilon+2j-1}^{-1} U_{\varepsilon+2j}^{-1} q^{-1} \hat{V} \\ V_{\varepsilon+2j-1} = q^{2j-4} U_{\varepsilon+3}^{-1} U_{\varepsilon+4}^{-1} q^{-2} U_{\varepsilon+5}^{-1} U_{\varepsilon+6}^{-1} q^{-2} \dots \\ \dots q^{-2} U_{\varepsilon+2j-3}^{-1} U_{\varepsilon+2j-2}^{-1} q^{-2} U_{\varepsilon+2j-1}^{-1} \hat{V}. \end{array} \right.$$

La matrice unitaire ainsi définie transforme a comme nous l'avions désiré.

Par cette opération, nous avons isolé les solutions de seconde espèce (13') et nous pourrions les poursuivre pour $j > j_0$. Elles correspondent aux valeurs de q_n différentes de zéro.

..

Soit α_0 la valeur propre non nulle que nous venons de trouver dans a_{j_0, j_0} ; soit g_0 sa multiplicité. Dans la même sous-matrice a_{j_0, j_0} , nous pourrions également trouver d'autres valeurs propres non nulles $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_f$, de multiplicités $g_1, g_2, \dots, g_f$. Classons la diagonale de a_{j_0, j_0} dans cet ordre. Soient $1, 2, \dots, k$ les valeurs, supposées entières, que peut

prendre l'indice n . L'élément $a_{j_0, j_0}^{n, n}$ sera égal à α_0 si n est inférieur à $g_0 + 1$; cet élément sera égal à α_1 si n est compris entre g_0 et $g_0 + g_1 + 1$; etc.

La première équation (14) va s'écrire (puisque a_{j_0, j_0-1} est diagonale) :

$$a_{j_0, j_0-1}^{n, n} [(j_0 - 1) a_{j_0-1, j_0-1}^{n, n} - (j_0 + 1) a_{j_0, j_0}^{n, n}] = 0.$$

Puisque a_{j_0-1, j_0-1} est nulle, a_{j_0, j_0-1} ne pourra prendre de valeurs différentes de zéro que si l'indice n est supérieur à $g_0 + g_1 + g_2 + \dots + g_f$. Les valeurs propres de a_{j_0, j_0} et a_{j_0, j_0-1} se placent ainsi hors de leur portée mutuelle. Les solutions (13) sont séparées des solutions (13').

Montrons que la valeur propre $\frac{j_0}{j_0 + 2} \alpha_0$ se trouve représentée au moins une fois dans la sous-matrice a_{j_0+1, j_0+1} .

Supposons, en effet, qu'elle ne le soit pas. L'expression $j_0 a_{j_0, j_0}^{n, n} - (j_0 + 2) a_{j_0+1, j_0+1}^{n, n_1}$ ne peut être nulle pour $n \leq g_0$, quel que soit n_1 . D'après la première équation (14) (ou, plus exactement, d'après son adjointe, où nous remplaçons n' par n_1), nous aurons :

$$(15) \quad a_{j_0, j_0+1}^{n, n_1} [j_0 a_{j_0, j_0}^{n, n} - (j_0 + 2) a_{j_0+1, j_0+1}^{n_1, n_1}] = 0.$$

Donc a_{j_0, j_0+1}^{n, n_1} est nul pour $n \leq g_0$ quel que soit n_1 .

D'autre part, a_{j_0, j_0-1}^{n, n_1} est également nul dans ces limites. La troisième équation (14) donne alors $a_{j_0, j_0}^{n, n} = 0$ pour $n \leq g_0$. Notre hypothèse était donc fautive : la sous-matrice a_{j_0+1, j_0+1} contient au moins une fois la valeur propre :

$$\beta_0 = \frac{j_0}{j_0 + 2} \alpha_0.$$

Soit h_0 sa multiplicité.

Classons les valeurs propres de a_{j_0+1, j_0+1} de telle façon que l'on trouve β_0 pour $n \leq h_0$ et les autres valeurs propres pour $n < h_0$.

Supposons tout d'abord $h_0 < g_0$.

L'équation (15) montre que a_{j_0, j_0+1}^{n, n_1} est nul pour $n \leq g_0$ et $n_1 > h_0$.

Posons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha'_0 = \frac{\alpha_0}{\sqrt{2j_0 + 3}} \\ b_{n, n'} = \frac{a_{j_0, j_0+1}^{n, n'}}{\alpha'_0} \quad (n \leq g_0, n' \leq g_0). \end{array} \right.$$

La matrice carrée formée par les éléments $b_{n, n'}$ vérifie, en vertu de (14), les relations :

$$\sum_{n_1} b_{n, n_1} b_{n', n_1}^* = \delta(n, n') \quad (n \leq g_0, n' \leq g_0).$$

Cette matrice restreinte est donc *unitaire*.

Nous définissons maintenant une matrice unitaire échelonnée $V_{j_0}^{n, n'}$ de la façon suivante. Toutes les sous-matrices V_j , pour $j \neq j_0 + 1$, sont la matrice unité. La sous-matrice V_{j_0+1} est telle que :

$$\left| \begin{array}{ll} V_{j_0+1}^{n, n'} = \delta(n, n') & \text{si } n > g_0, \text{ ou } n' > g_0 \\ V_{j_0+1}^{n, n'} = b_{n, n'} & \text{pour } n \leq g_0 \text{ et } n' \leq g_0 \end{array} \right.$$

Transformons la matrice a par V . Seuls sont modifiés, parmi les éléments $a_{j_0, j_0+1}^{n, n'}$, ceux pour lesquels $n \leq g_0$ et $n' \leq g_0$. Ces éléments deviennent :

$$a_{j_0, j_0+1}^{n, n'} = \sum_{n_1} V_{j_0}^{n, n_1} a_{j_0, j_0+1}^{n_1, n_2} V_{j_0+1}^{*n', n_2} = \alpha'_0 \sum_{n_1} b_{n, n_1} b_{n', n_1}^* = \alpha'_0 \delta(n, n').$$

La sous-matrice a_{j_0, j_0+1} devient donc diagonale pour $n \leq g_0$. Les termes qui apparaissent sur sa diagonale sont tous égaux à α'_0 , c'est-à-dire différents de zéro. D'autre part, les sous-matrices $a_{j, j}$, ne sont pas altérées, quel que soit j . Reportons-nous alors à l'équation (15). On voit que notre hypothèse $h_0 < g_0$ était injustifiée : tous les éléments diagonaux de a_{j_0+1, j_0+1} , pour $n \leq g_0$, sont égaux à β_0 . La multi-

plicité de β_0 , dans a_{j_0+1, j_0+1} , est au moins égale à la multiplicité de α_0 dans a_{j_0, j_0} .

..

La même analyse peut être appliquée sans retouche aux valeurs propres successives $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_f$.

Posons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha'_p = \frac{\alpha_p}{\sqrt{2j_0 + 3}} \\ \beta_p = \frac{j_0}{j_0 + 2} \alpha_p. \end{array} \right.$$

Les multiplicités h_p sous lesquelles apparaissent les valeurs propres β_p dans a_{j_0+1, j_0+1} sont au moins égales à g_p . Par une transformation unitaire appropriée, jouant sur les indices n, n' inférieurs à $g_0 + g_1 + g_2 + \dots + g_f$, nous pouvons rendre a_{j_0, j_0+1} diagonale dans ces limites. Ses valeurs propres sont α'_p , avec les multiplicités g_p . D'autres valeurs propres que $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_f$ peuvent apparaître dans a_{j_0+1, j_0+1} ; les correspondants α' de ces nouvelles valeurs propres n'interviennent pas dans a_{j_0, j_0+1} . Il ne reste donc plus, hors de la diagonale de a_{j_0, j_0+1} , que des éléments correspondant à $n, n' > g_0 + g_1 + \dots + g_f$ et qui forment le prolongement de l'amorce des solutions du type (13'). En regard de ces éléments, il n'y a, dans a_{j_0, j_0} , que des zéros. ¹

Classons à nouveau toutes ces matrices, en nous guidant, cette fois, sur a_{j_0+1, j_0+1} . Nous opérons de façon à trouver β_0 pour $n \leq h_0$, β_1 pour $h_0 < n \leq h_0 + h_1 + 1$, etc. Sur les diagonales de a_{j_0, j_0+1} et de a_{j_0, j_0} , nous trouverons successivement les diverses valeurs propres $(\alpha'_0, \alpha'_1, \dots, \alpha'_f), (\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_f)$, séparées cette fois par des zéros en nombre égal à $h_0 - g_0, h_1 - g_1, \dots, h_f - g_f$. Les valeurs propres nouvelles de a_{j_0+1, j_0+1} seront portées à la suite des anciennes; un nombre égal de zéros leur correspondra sur les diagonales de a_{j_0, j_0+1} et a_{j_0, j_0} .

Nos formules (14) vont maintenant s'écrire :

$$(14a) \left\{ \begin{array}{l} a_{j_0+1, j_0+2}^{n, n_1} \left| \frac{j_0+1}{j_0+3} a_{j_0+1, j_0+1}^{n, n} - a_{j_0+2, j_0+2}^{n_1, n_1} \right| = 0 \\ \sum_{n_1} a_{j_0+1, j_0+2}^{n, n_1} a_{j_0+2, j_0+1}^{n_1, n'} \\ \qquad \qquad \qquad = \frac{2j_0+1}{2j_0+5} \sum_{n_1} a_{j_0+1, j_0}^{n, n_1} a_{j_0, j_0+1}^{n_1, n'} \quad (n' \neq n) \\ \sum_{n_1} \left| a_{j_0+1, j_0+2}^{n, n_1} \right|^2 = \frac{1}{2j_0+5} \left| a_{j_0+1, j_0+1}^{n, n} \right|^2 \\ \qquad \qquad \qquad + \frac{2j_0+1}{2j_0+5} \sum_{n_1} \left| a_{j_0, j_0+1}^{n, n_1} \right|^2. \end{array} \right.$$

Ce que nous avons dit va pouvoir être repris intégralement. Nous montrerons d'abord la possibilité de rendre diagonale la partie de a_{j_0, j_0+1} qui appartient au système (13). Le second membre de la deuxième équation (14a), sera donc nul pour cette partie et, par suite, quels que soient n et n' . Puis nous montrerons que les valeurs propres $\beta_0, \beta_1, \dots$ de a_{j_0+1, j_0+1} se retrouvent, avec une multiplicité au moins égale, dans a_{j_0+2, j_0+2} , sous la forme $\gamma = \frac{j_0+1}{j_0+3} \frac{j_0}{j_0+2} \alpha$. La mise en axes de a_{j_0+1, j_0+2} en découlera. Et ainsi de proche en proche.

..

Parvenus au terme de cette démonstration, nous groupons ces résultats en disant que l'on a :

$$(16) \quad \tilde{a}_{j, j'}^{n, n'} = \sum_{n_1} V_j^{n, n_1} b_{j, j'}^{n_1} (V^{-1})_{j'}^{n_1, n'}$$

où $b_{j, j'}^n$ résulte de (13) ou (13'). En joignant à ces formules (6) et (7), nous obtenons les expressions générales de X, Y, Z en système β .

Dans (13) et (13'), les quantités q_n sont réelles et positives. Les quantités p_n sont réelles et susceptibles de signe. Les

variations de phase qui résultent de ce que $b_{j,j-1}$ n'est défini que par son module sont indifférentes : elles relèvent de transformations $V_j^{n,n'}$ diagonales en n .

..

Portons maintenant notre attention sur les carrés de matrices électriques.

Nous aurons :

$$\begin{aligned}
 (17) \quad \left\{ \begin{aligned}
 (Z^2)_{j,j}^{n,n'} &= m^2 \sum_{n_1} a_{j,j}^{n,n_1} a_{j,j}^{n_1,n'} + (j^2 - m^2) \sum_{n_1} a_{j,j-1}^{n,n_1} a_{j-1,j}^{n_1,n'} \\
 &\quad + [(j+1)^2 - m^2] \sum_{n_1} a_{j,j+1}^{n,n_1} a_{j+1,j}^{n_1,n'} \\
 (Z^2)_{j,j-1}^{n,n'} &= -m \sqrt{j^2 - m^2} \left[\sum_{n_1} a_{j,j}^{n,n_1} a_{j,j-1}^{n_1,n'} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{n_1} a_{j,j-1}^{n,n_1} a_{j-1,j-1}^{n_1,n'} \right] \\
 (Z^2)_{j,j-2}^{n,n'} &= \sqrt{j^2 - m^2} [(j-1)^2 - m^2] \sum_{n_1} a_{j,j-1}^{n,n_1} a_{j-1,j-2}^{n_1,n'} \\
 \\
 (17') \quad \left\{ \begin{aligned}
 (X^2 + Y^2)_{j,j}^{n,n'} &= [j(j+1) - m^2] \sum_{n_1} a_{j,j}^{n,n_1} a_{j,j}^{n_1,n'} \\
 &\quad + [j(j-1) + m^2] \sum_{n_1} a_{j,j-1}^{n,n_1} a_{j-1,j}^{n_1,n'} \\
 &\quad + [(j+1)(j+2) + m^2] \sum_{n_1} a_{j,j+1}^{n,n_1} a_{j+1,j}^{n_1,n'} \\
 (X^2 + Y^2)_{j,j-1}^{n,n'} &= -(Z^2)_{j,j-1}^{n,n'} \\
 (X^2 + Y^2)_{j,j-2}^{n,n'} &= -(Z^2)_{j,j-2}^{n,n'}.
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Les termes écrits et leurs symétriques $(j \xrightarrow{n'} \rightarrow j)$ et $(j \xrightarrow{n'} \rightarrow j-2)$, qui en sont les conjugués, sont les seuls éléments différents de zéro dans les matrices Z^2 et $X^2 + Y^2$.

Au total, posant :

$$P^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$$

il viendra :

$$(17'') \left\{ \begin{aligned} (P^2)_{jj}^{n,n'} &= j(j+1) \sum_{n_1} a_{jj}^{n,n_1} a_{jj}^{n_1,n'} \\ &+ j(2j-1) \sum_{n_1} a_{jj-1}^{n,n_1} a_{jj-1}^{n_1,n'} \\ &+ (j+1)(2j+3) \sum_{n_1} a_{jj+1}^{n,n_1} a_{jj+1}^{n_1,n'}. \end{aligned} \right.$$

Ce sont les seuls termes différents de zéro dans P^2 .

On voit que P^2 est diagonale en j et m et indépendante de m (sauf lorsque $|m| > j$, auquel cas P^2 est nul). On a :

$$P^2 = (P^2)_{jj}^{n,n'}.$$

Tenons compte, enfin, de (16), dans quoi nous introduisons les solutions (13) et (13'); séparons les sommes $\sum_{n_1}$ en deux parties correspondant, pour $\sum_{n_1}^{(1)}$, aux solutions (13) et, pour $\sum_{n_1}^{(2)}$, aux solutions (13'). Il vient :

$$\begin{aligned} (P^2)_{jj}^{n,n'} &= \left| \begin{aligned} &\frac{1}{j(j+1)} \sum_{n_1}^{(1)} V_j^{n,n_1} i_{n_1}^2 p_{n_1}^2 (V^{-1})^{n_1,n'} \\ &+ \frac{1}{j(2j+1)} \sum_{n_1}^{(1)} V_{-j}^{n,n_1} (j^2 - i_{n_1}^2) p_{n_1}^2 (V^{-1})^{n_1,n'} \\ &\quad + \frac{j}{2j+1} \sum_{n_1}^{(2)} V_j^{n,n_1} q_{n_1}^2 (V^{-1})^{n_1,n'} \\ &+ \frac{1}{(j+1)(2j+1)} \sum_{n_1}^{(1)} V_j^{n,n_1} ((j+1)^2 - i_{n_1}^2) p_{n_1}^2 (V^{-1})^{n_1,n'} \\ &\quad + \frac{j+1}{2j+1} \sum_{n_1}^{(2)} V_{-j}^{n,n_1} q_{n_1}^2 (V^{-1})^{n_1,n'} \end{aligned} \right. \\ &= \sum_{n_1}^{(1)} V_j^{n,n_1} p_{n_1}^2 (V^{-1})^{n_1,n'} + \sum_{n_1}^{(2)} V_j^{n,n_1} q_{n_1}^2 (V^{-1})^{n_1,n'}. \end{aligned}$$

Si nous rejetons la distinction entre les p_n et les q_n , il vient, plus simplement :

$$(18) \quad (P^2)_{jj}^{n,n'} = \sum_{n_1} V_j^{n,n_1} p_{n_1}^2 (V^{-1})^{n_1,n'}.$$

On voit que les expressions que nous avons appelées p_n ou q_n ont pour carrés les valeurs propres de la matrice P^2 . Plus précisément, toutes les sous-matrices $(P^2)_j$ ont la même forme diagonale, dont les éléments sont les nombres p_n^2 et q_n^2 . Ils ont un sens vaguement analogue à celui de « moments propres », indépendants de la rotation. Mais c'est une figure qu'il ne faudrait prendre à la lettre.

..

La matrice unitaire $V_{j'}^{n,n'}$ définit une suite de transformations orthogonales des sous-espaces hilbertiens ⁽¹⁾ correspondant aux indices n . Cette image traduit le rôle joué par la matrice V dans l'effet Stark. Nous verrons que, pour les champs intenses, l'effet Stark est défini par les p_n . Il y a, dans ce fait, l'équivalent électrique de ce qu'est l'effet Paschen-Back pour le champ magnétique. Une différence essentielle subsiste cependant : si la matrice a subit l'effet Paschen-Back, les coefficients λ, μ ne se prêtent pas au transfert de cet effet sur $\vec{P}$. Nous reviendrons longuement à ce sujet dans le § 1^{er} de la 2^e partie.

Pour rappeler ce rôle joué par V , nous appellerons V la *matrice de remaniement*. Elle doit être entendue comme un remaniement de vecteurs fondamentaux (moments propres) dans les sous-espaces hilbertiens des indices n .

§ 3. Matrices-vecteurs. — DÉFINITIONS ET PROPRIÉTÉS. — Si A, B, C sont trois matrices *quelconques*, on peut toujours considérer les éléments *individuels* $A_{(n,n')}, B_{(n,n')}, C_{(n,n')}$, pris ainsi par triplets correspondant au couple d'indices (n, n') , comme les composantes rectangulaires d'un vecteur complexe $\vec{V}_{(n,n')}$ et transformer ces matrices linéairement, selon

(1) Cf. B. J., § 10.

la « représentation banale » du groupe des rotations. Mais, si nous désirons que les matrices A, B, C désignent un élément physique vectoriel, des restrictions s'imposent dans le choix de A, B et C .

Soit un système d'axes (o, xyz) et deux séries de nombres F_x, F_y, F_z d'une part, F'_x, F'_y, F'_z d'autre part, qui définissent respectivement le champ électrique et le champ magnétique (constants); l'ensemble de ces deux champs, inclinés l'un sur l'autre d'un angle quelconque, joint au « type de particule » étudié, sont les données du problème mécanique. Soient A, B, C les trois matrices qui définissent l'élément vectoriel $\vec{V}$.

Effectuons une rotation arbitraire des axes et soit $(o, x'y'z')$ le nouveau système rectangulaire. Soient $F_{x'}, F_{y'}, F_{z'}$ les nouvelles composantes du champ électrique, $F'_{x'}, F'_{y'}, F'_{z'}$ les nouvelles composantes du champ magnétique. Soient A', B', C' les nouvelles matrices définissant $\vec{V}$.

A', B', C' résultent de A, B, C par la représentation banale de la rotation d'axes.

Mais, d'autre part, gardant le système (o, xyz) primitif, je puis considérer les champs $(F_{x'}, F_{y'}, F_{z'})$, $(F'_{x'}, F'_{y'}, F'_{z'})$ comme définissant un nouveau « problème dynamique », celui dans lequel on a imprimé aux champs (pris en bloc, c'est-à-dire conservant leur orientation *relative*) la rotation qui ramène $(o, x'y'z')$ sur (o, xyz) . Ce changement de problème dynamique relève d'une transformation, définie par une matrice unitaire U , fonction des variables de rotation. Les valeurs prises par A, B, C , après la transformation, sont A', B', C' .

Nous sommes ainsi conduits à apporter la restriction suivante à la définition des matrices-vecteurs.

Nous appellerons matrice-vecteur un système de trois matrices qui, transformées suivant les règles vectorielles ordinaires par les rotations d'axes, prennent trois nouvel-

les expressions que l'on peut obtenir aussi bien en appliquant une certaine transformation unitaire aux expressions primitives.

Telle qu'elle est posée, la question devient indépendante de la mécanique quantique et définit une *géométrie spéciale*.

*
* *

Soient données trois matrices A, B, C et soit α un angle quelconque.

Posons :

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} A' = A \cos \alpha + B \sin \alpha \\ B' = -A \sin \alpha + B \cos \alpha \\ C' = C \end{array} \right.$$

Cherchons la condition pour qu'il existe une matrice $U(\alpha)$ telle que l'on ait :

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} A' = U^{-1}AU \\ B' = U^{-1}BU \\ C' = U^{-1}CU \end{array} \right. \quad \text{quel que soit } \alpha.$$

On a tout d'abord $U(0) = E$ (matrice unité).

Puis, appliquant successivement les rotations α_1 et α_2 :

$$U(\alpha_1 + \alpha_2) = U(\alpha_1)U(\alpha_2).$$

Si l'on développe U en série entière par rapport à α , si l'on écrit $U(2\alpha) = U(\alpha)U(\alpha)$ et si l'on identifie, on voit immédiatement que $U(\alpha)$ est de la forme :

$$(21) \quad U(\alpha) = e^{G\alpha},$$

G étant une matrice indépendante de α .

On a d'ailleurs :

$$U(\alpha)^{-1} = e^{-G\alpha}.$$

Notons (cf. B. J., p. 67) que, pour que $U(\alpha)$ soit *unitaire*, il faut et suffit que l'on ait :

$$(21') \quad G = i\Phi,$$

Φ étant une matrice *hermitienne*.

Identifions maintenant les deux expressions de A', B', C' .

Il vient, après multiplication antérieure (19) et (20) par U :

$$\left| \begin{array}{l} UA \cos \alpha + UB \sin \alpha = AU \\ - UA \sin \alpha + UB \cos \alpha = BU \\ UC = CU. \end{array} \right.$$

Le résultat de l'identification est le système :

$$(22) \quad \left| \begin{array}{l} GA - AG = -B \\ GB - BG = A \\ GC - CG = 0. \end{array} \right.$$

Les règles de commutation (22) sont donc *nécessaires*.

*
**

Ces règles (22) sont suffisantes pour concilier (19) et (20) (Cf. B. J., p. 137). Comme A, B, C peuvent n'avoir pas d'inverses, nous modifierons très légèrement l'exposé B. J.

Les deux premières équations (22) s'écrivent :

$$\left| \begin{array}{l} G(A + iB) = (A + iB)(G + iE) \\ G(A - iB) = (A - iB)(G - iE). \end{array} \right.$$

D'où, par récurrence :

$$\left| \begin{array}{l} G^n(A + iB) = (A + iB)(G + iE)^n \\ G^n(A - iB) = (A - iB)(G - iE)^n. \end{array} \right.$$

et, par suite :

$$\left| \begin{array}{l} e^{-G\alpha}(A + iB) = (A + iB)e^{-(G+iE)\alpha} \\ e^{-G\alpha}(A - iB) = (A - iB)e^{-(G+iE)\alpha}. \end{array} \right.$$

D'où, par addition et soustraction :

$$\left| \begin{array}{l} e^{-G\alpha} A e^{G\alpha} = A \cos \alpha + B \sin \alpha \\ e^{-G\alpha} B e^{G\alpha} = -A \sin \alpha + B \cos \alpha. \end{array} \right.$$

Quant à la troisième équation (22), elle entraîne la commutabilité de C et de e^{Gz} .

(22) assure donc bien la conciliation de (19) et de (20).

..

Pour définir A, B, C comme composantes d'une matrice-vecteur, nous aurons à poser une condition de ce genre pour ox , une pour oy , une pour oz . Il faudra donc que nous puissions trouver un jeu de trois matrices G_1, G_2, G_3 telles que :

$$\begin{array}{lcl} G_1 A - A G_1 = 0 & \left| \begin{array}{l} G_2 A - A G_2 = C \\ G_2 B - B G_2 = 0 \\ G_2 C - C G_2 = -A \end{array} \right| & \left| \begin{array}{l} G_3 A - A G_3 = -B \\ G_3 B - B G_3 = A \\ G_3 C - C G_3 = 0 \end{array} \right. \\ (23) & (24) & (25) \end{array}$$

Si l'on effectue, successivement et dans cet ordre, une rotation d'un angle α_1 autour de ox , puis une rotation d'un angle α_2 autour de oy , puis une rotation d'un angle α_3 autour de oz , on vérifie aisément que la matrice (*) :

$$U(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = e^{G_3 \alpha_3} e^{G_2 \alpha_2} e^{G_1 \alpha_1}$$

transforme A, B, C en $A' = U^{-1} A U, B' = U^{-1} B U, C' = U^{-1} C U$, A', B', C' résultant de A, B, C par la transformation triviale. Or, cette rotation à trois arbitraires $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ restitue la rotation la plus générale. Les conditions (23), (24), (25) sont donc à la fois *nécessaires et suffisantes* pour définir A, B, C comme composantes d'une matrice-vecteur, pourvu que l'on spécifie que G_1, G_2, G_3 multipliées par i , sont hermitiennes.

Soient deux solutions $(G_1, G_2, G_3), (G'_1, G'_2, G'_3)$ du système (23), (24), (25). Les différences $G_1 - G'_1, G_2 - G'_2, G_3 - G'_3$ sont toutes trois commutables avec A, B, C . Inversement, si

(*) Il est bon de noter, d'ailleurs que

$$e^{G_3 \alpha_3} e^{G_2 \alpha_2} e^{G_1 \alpha_1} \neq e^{G_3 \alpha_3 + G_2 \alpha_2 + G_1 \alpha_1},$$

car G_1, G_2, G_3 ne sont pas commutables.

g_1, g_2, g_3 sont trois matrices commutables avec A, B, C et si (G_1, G_2, G_3) est une solution $(G_1 + g_1, G_2 + g_2, G_3 + g_3)$ est une solution.

On vérifie qu'entre les trois matrices G_1, G_2, G_3 qui forment une solution de (23), (24), (25) existent les relations :

$$(26) \quad \begin{cases} G_1 + G_2 G_3 - G_3 G_2 = a \\ G_2 + G_3 G_1 - G_1 G_3 = b \\ G_3 + G_1 G_2 - G_2 G_1 = c. \end{cases}$$

a, b, c étant trois matrices dont chacune est commutable à la fois avec A, B et C.

Nous appellerons G_1, G_2, G_3 les *matrices de base* de A, B, C : elles forment la *base* (G_1, G_2, G_3) .

Nous appellerons *autogyre* une matrice-vecteur qui est sa propre base.

(G_1, G_2, G_3) sera une autogyre si les équations (23), (24), (25) sont vérifiées lorsqu'on y remplace A par G_1 , B par G_2 , C par G_3 . Les matrices a, b, c de (26) sont alors nulles toutes trois et l'on a, pour conditions nécessaires et suffisantes définissant (G_1, G_2, G_3) comme autogyre :

$$(27) \quad \begin{cases} G_1 + G_2 G_3 - G_3 G_2 = 0 \\ G_2 + G_3 G_1 - G_1 G_3 = 0 \\ G_3 + G_1 G_2 - G_2 G_1 = 0. \end{cases}$$

..

Toute matrice-vecteur admet une autogyre pour base.

— Supposons d'abord que les trois matrices A, B, C forment un système irréductible. Les seules matrices commutables avec A, B et C sont les produits de la matrice unité par un facteur numérique. Nous aurons, en désignant par λ, μ, ν trois nombres :

$$\begin{cases} a = \lambda E \\ b = \mu E \\ c = \nu E. \end{cases}$$

Si, dans le système (27), nous remplaçons G_1, G_2, G_3 par $G_1 - a, G_2 - b, G_3 - c$, ce système est alors satisfait.

Notons, en outre, que les éléments diagonaux de la matrice $XY - YX$, où X et Y sont deux hermitiennes, sont imaginaires purs. Si donc iG_1, iG_2, iG_3 sont hermitiennes, il en est de même, d'après (26), pour ia, ib, ic , donc pour $i(G_1 - a), i(G_2 - b), i(G_3 - c)$.

La base $(G_1 - a, G_2 - b, G_3 - c)$ définit donc une autogyre.

Supposons maintenant que le système (A, B, C) soit réductible.

Nos équations (23), (24), (25), (26) sont des équations matricielles et, comme telles, sont conservées par les transformations unitaires. Prenons donc (A, B, C) sous leur forme réduite. Soient $A^{(r)}, B^{(r)}, C^{(r)}$ les constituants irréductibles de A, B, C . Les matrices G_1, G_2, G_3 seront fractionnées en sous-matrices $G_1^{r,s}, G_2^{r,s}, G_3^{r,s}$.

Considérons les matrices :

$$\begin{cases} \stackrel{(1)}{G}_1^{(r)} = G_1^{(r,r)} \\ \stackrel{(1)}{G}_2^{(r)} = G_2^{(r,r)} \\ \stackrel{(1)}{G}_3^{(r)} = G_3^{(r,r)} \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} \stackrel{(2)}{G}_1^{(r,s)} = G_1^{(r,s)} \\ \stackrel{(2)}{G}_2^{(r,s)} = G_2^{(r,s)} \\ \stackrel{(2)}{G}_3^{(r,s)} = G_3^{(r,s)} \end{cases} \quad (r \neq s) \quad \begin{cases} \stackrel{(2)}{G}_1^{(r,r)} = 0 \\ \stackrel{(2)}{G}_2^{(r,r)} = 0 \\ \stackrel{(2)}{G}_3^{(r,r)} = 0. \end{cases}$$

Chaque matrice G_i est la somme de $\stackrel{(1)}{G}_i$ et de $\stackrel{(2)}{G}_i$.

Nous constatons d'abord que $\stackrel{(2)}{G}_1, \stackrel{(2)}{G}_2$ et $\stackrel{(2)}{G}_3$ sont commutables

avec A, B, C , en sorte que $(\overset{(1)}{G}_1, \overset{(1)}{G}_2, \overset{(1)}{G}_3)$ est une base de (A, B, C) . Nous voyons ensuite que $(\overset{(1)}{G}_1^{(r)}, \overset{(1)}{G}_2^{(r)}, \overset{(1)}{G}_3^{(r)})$ est une base de $(A^{(r)}, B^{(r)}, C^{(r)})$ et, comme le système $(A^{(r)}, B^{(r)}, C^{(r)})$ est irréductible, la base $(\overset{(1)}{G}_1^{(r)}, \overset{(1)}{G}_2^{(r)}, \overset{(1)}{G}_3^{(r)})$ peut être prise sous forme autogyre. Donc (G_1, G_2, G_3) peut être également amenée sous la forme autogyre, après suppression de $\overset{(2)}{G}$.

La base d'une matrice-vecteur quelconque (A, B, C) est donc constituée par la somme d'un triplet de matrices (G_1, G_2, G_3) qui forment une autogyre et d'un triplet de matrices (g_1, g_2, g_3) commutables avec chacune des matrices (A, B, C) .

..

Posons :

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} G_1 = \frac{2\pi i}{h} M_x \\ G_2 = \frac{2\pi i}{h} M_y \\ G_3 = \frac{2\pi i}{h} M_z. \end{array} \right.$$

M_x, M_y, M_z sont, nous l'avons vu, trois matrices *hermitiennes*. Elles définissent une matrice-vecteur d'un type particulier, que nous appellerons *axiale*. Elle est définie par les lois de commutation :

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} [M_y, M_z] = -M_x \\ [M_z, M_x] = -M_y \\ [M_x, M_y] = -M_z. \end{array} \right.$$

Si l'on pose en outre :

$$(30) \quad M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

on vérifie que :

$$(31) \quad [M^2, M_x] = [M^2, M_y] = [M^2, M_z] = 0.$$

M_x, M_y, M_z étant hermitiennes, leurs valeurs propres sont réelles. Les carrés de ces valeurs propres, qui sont celles de M_x^2, M_y^2 et M_z^2 , sont donc positifs ou nuls. Donc ces matrices M_x^2, M_y^2, M_z^2 sont *semi-définies* et M^2 l'est également, et aussi $M_x^2 + M_y^2$.

Les lois de commutation (29) et (31) et cette condition que l'on impose à $M_x^2 + M_y^2$ d'être semi-définie ne sont autres que celles qu'on impose, en mécanique quantique, au moment de quantité de mouvement $\vec{M}$ et qui définissent ce moment. La forme générale des matrices axiales est celle donnée B. J., § 27, transformée par une matrice unitaire quelconque. Ce sont nos formules (3), (4), (5).

Les matrices M_x, M_y, M_z étant connues, il en résulte pour A, B, C les formes données B. J., § 29 pour la matrice moment électrique et qui sont nos formules (6), (7). Les règles :

$$(32) \begin{cases} [M_x, A] = 0 \\ [M_x, B] = -C \\ [M_x, C] = B \end{cases} \quad (33) \begin{cases} [M_y, A] = C \\ [M_y, B] = 0 \\ [M_y, C] = -A \end{cases} \quad (34) \begin{cases} [M_z, A] = -B \\ [M_z, B] = A \\ [M_z, C] = 0 \end{cases}$$

que l'on déduit immédiatement de (23), (24), (25) sont en effet les règles auxquelles obéit le moment électrique et qui définissent sa forme (supposée toutefois hermitienne).

Toute matrice-vecteur hermitienne se déduit donc, par une transformation unitaire quelconque, de la forme générale donnée B. J. § 27 pour le moment électrique.

Si, en outre, nous imposons les conditions de commutabilité interne :

$$[A, B] = [B, C] = [C, A] = 0$$

qui sont propres au moment électrique, nous obtenons une classe particulière de matrices-vecteurs, dites *autocommutables*. Leur expression résulte d'une transformation unitaire

quelconque appliquée à nos expressions (6), (7), (13), (16) du moment électrique.

*
* *

Ainsi, d'un point de vue strictement géométrique, nous définissons deux types de *matrices-vecteurs spéciales* :

- 1° Les matrices autocommutables (moment électrique);
- 2° Les matrices axiales (moment de quantité de mouvement). Elles conduisent à une géométrie matricielle dont nous ne pouvons donner qu'une amorce.

*
* *

Le produit d'une autocommutable (A, B, C) par un scalaire numérique λ , c'est-à-dire $(\lambda A, \lambda B, \lambda C)$, est une autocommutable.

Le produit d'une matrice axiale par λ est une matrice-vecteur, mais n'est plus une matrice axiale.

Si $\vec{V} = (A, B, C)$ est une matrice-vecteur, et si $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ sont trois nombres différents, $(\lambda_1 A, \lambda_2 B, \lambda_3 C)$ n'est plus une matrice-vecteur.

Si $\vec{V} = (A, B, C)$ est une matrice-vecteur, son *adjointe* $\vec{V}^\dagger = (A^\dagger, B^\dagger, C^\dagger)$ est également une matrice-vecteur.

La *somme* de deux matrices-vecteurs $\vec{V}_1 = (A_1, B_1, C_1)$ et $\vec{V}_2 = (A_2, B_2, C_2)$ est une matrice-vecteur :

$$\vec{V}_1 + \vec{V}_2 = (A_1 + A_2, B_1 + B_2, C_1 + C_2).$$

La somme de deux autocommutables n'est pas, en général, une autocommutable. La somme de deux matrices axiales n'est jamais une matrice axiale.

Le *produit scalaire total* :

$$\psi_{1,2} = \vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = A_1 A_2 + B_1 B_2 + C_1 C_2$$

est une matrice invariante par rapport aux rotations d'axes. On a d'ailleurs, en général, $\psi_{1,2} \neq \psi_{2,1}$.

Comme cas particuliers de produits scalaires totaux, nous aurons le *carré total* $\vec{V} \cdot \vec{V}$ de la matrice-vecteur $\vec{V}$ et son *carré modulaire total* $\vec{V} \cdot \vec{V}^\dagger$, qui est *hermitien*.

Outre ces produits scalaires totaux, le fait que chaque triplet d'éléments $A_{(n,n')}$, $B_{(n,n')}$, $C_{(n,n')}$ définit un vecteur (complexe) d'espace $\vec{V}_{(n,n')}$ nous permet de définir des *produits scalaires partiels*. Le produit scalaire, au sens habituel du mot, de $\vec{V}_{(n,n')}$ par un vecteur d'espace $\vec{S}$ est un invariant de rotation. $\vec{S} \cdot \vec{V} = \vec{V} \cdot \vec{S} = AS_x + BS_y + CS_z$ est une matrice invariante, produit scalaire de la matrice-vecteur et du vecteur. Si donc $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ sont deux matrices-vecteurs, l'ensemble des invariants :

$$\psi_{(n,n')} = A_{1(n,n')}A_{2(n,n')} + B_{1(n,n')}B_{2(n,n')} + C_{1(n,n')}C_{2(n,n')}$$

forme une matrice ψ invariante, produit scalaire partiel de $\vec{V}_1$ par $\vec{V}_2$. Nous la noterons $\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2$. On a évidemment :

$$\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = \vec{V}_2 \cdot \vec{V}_1.$$

En particulier, si $\vec{V}_2 = \vec{V}_1$ ou si $\vec{V}_2 = \vec{V}_1^\dagger$, nous obtenons les invariants *carré partiel* et *carré modulaire partiel*. Ils coïncident si $\vec{V}_1$ est hermitienne.

On peut aussi bien, d'ailleurs, pour se conformer à l'usage des géométries hilbertiennes, définir tous ces produits scalaires en prenant, à la place du second facteur, son adjoint. Le passage d'un point de vue à l'autre est facile.

Le *produit vectoriel* $\vec{V}$ de $\vec{V}_1$ par $\vec{V}_2$, défini par :

$$\left\{ \begin{array}{l} (\vec{V}_1 \times \vec{V}_2)_x = B_1 C_2 - C_1 B_2 \\ (\vec{V}_1 \times \vec{V}_2)_y = C_1 A_2 - A_1 C_2 \\ (\vec{V}_1 \times \vec{V}_2)_z = A_1 B_2 - B_1 A_2. \end{array} \right.$$

est une matrice-vecteur.

On n'aura pas, en général, $(\vec{V}_1 \times \vec{V}_2) = -(\vec{V}_2 \times \vec{V}_1)$.

Le produit vectoriel d'une autocommutable par une autocommutable n'est pas, en général, une autocommutable. Celui d'une matrice axiale par une matrice axiale n'est pas, en général, une matrice axiale.

Si $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ sont deux matrices axiales, s'acceptant mutuellement selon les règles (32, 33, 34), on a :

$$(\vec{V}_1 \times \vec{V}_2) + (\vec{V}_2 \times \vec{V}_1) = -\frac{h}{2\pi i} (\vec{V}_1 + \vec{V}_2).$$

Le produit vectoriel d'une matrice-vecteur par un vecteur $\vec{S}$ est défini par (33), où A_2, B_2, C_2 sont des nombres et non plus des matrices. C'est une matrice-vecteur et l'on a, évidemment :

$$(\vec{V} \times \vec{S}) = -(\vec{S} \times \vec{V}).$$

Le produit vectoriel d'un vecteur par une autocommutable est une autocommutable.

Si le produit scalaire d'un vecteur et d'une matrice axiale est nul, le produit vectoriel du vecteur et de la matrice axiale est une autocommutable.

Appelons *commutante* d'une matrice-vecteur $\vec{V}(A, B, C)$ le produit vectoriel de $\vec{V}$ par elle-même. $(\vec{V} \times \vec{V}) = 0$ signifie que $\vec{V}$ est une autocommutable.

Si $(\vec{V}_1 \times \vec{V}_2) = 0$, $\vec{V}_1$ est *parallèle* à $\vec{V}_2$. Mais il n'en résulte pas que $\vec{V}_2$ soit parallèle à $\vec{V}_1$.

Une autocommutable est parallèle à elle-même.

Si $\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = 0$, $\vec{V}_1$ est *perpendiculaire au total* à $\vec{V}_2$. Il n'en résulte pas que $\vec{V}_2$ soit perpendiculaire au total à $\vec{V}_1$.

Si $\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = 0$, $\vec{V}_1$ est *perpendiculaire partiellement* à $\vec{V}_2$. $\vec{V}_2$ l'est alors à $\vec{V}_1$.

Si $\vec{V}_1$ est une autocommutable et si $\vec{V}_2$ est une matrice-vecteur quelconque, $(\vec{V}_1 \times \vec{V}_2)$ est perpendiculaire au total à $\vec{V}$.

Si $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ sont deux autocommutables, et si l'une est parallèle à l'autre et l'autre à l'une, leur somme est autocommutable.

..

En bref, et pour nous résumer, la notion de matrice-vecteur désigne une sorte de « buisson » de vecteurs complexes, dont les orientations et les longueurs mutuelles sont soumises à certaines restrictions, et la géométrie dont nous venons de donner une esquisse est celle des relations entre plusieurs « buissons » de cette espèce.

§ 4. **Mirage des matrices-vecteurs.** — Géométriquement, ce que nous venons d'exposer ne spécifie pas le sens de vissage des axes (o, xyz) ; nous supposons seulement que le sens positif adopté pour les angles $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ est défini de oy vers oz , de oz vers ox , de ox vers oy ; nous définissons enfin le sens de la transformation unitaire correspondant à la rotation α_i en posant que la transformée de A est $U^{-1}AU$, avec $U = e^{G_i \alpha_i}$. Mais nous pouvons retourner l'un des axes bout pour bout et conserver intactes toutes nos formules : en tant qu'individus géométriques, la nouvelle matrice axiale (ou l'autogyre qui lui correspond) et les nouvelles matrices-vecteurs seront mirées par rapport au plan des deux autres axes.

Physiquement, ces notions ne suffisent pas. Les phénomènes magnétiques choisissent un sens de vissage bien défini. Un problème dynamique donné n'admet, comme matrice mirée d'une matrice-vecteur, qu'une matrice-vecteur liée à la précédente par la symétrie du phénomène physique représenté par lesdites matrices.

Une matrice-vecteur aura la symétrie polaire si elle se transforme comme les coordonnées d'un point fixe de l'espace, c'est-à-dire si le retournement d'un axe entraîne le retournement de la composante de cette matrice-vecteur suivant cet axe, les autres composantes restant inaltérées.

Une matrice-vecteur aura la symétrie axiale si elle se transforme comme (yz, zx, xy) , c'est-à-dire si le retournement d'un axe conserve la composante suivant cet axe et retourne les deux autres.

Nous sommes donc conduits à définir la matrice-mirée d'une matrice donnée par l'inversion de l'une de ses composantes ou de deux de ses composantes selon que cette matrice-vecteur est de symétrie polaire ou axiale.

Notre tâche sera, d'abord, de chercher les inversions possibles d'une matrice-vecteur. Puis, si nous voulons étendre à la notion de mirage la définition qui nous a conduit aux matrices-vecteurs, nous devons représenter ces mirages par des transformations unitaires.

Nous appellerons *forme fondamentale d'une matrice-vecteur axiale* la forme $\vec{\hat{M}}$ donnée par (3), (4), (5). Nous appellerons *forme fondamentale d'une matrice-vecteur quelconque* $\vec{\hat{V}}$ la forme $\vec{\hat{V}}$ donnée par (6), (7); elle relève de la matrice axiale fondamentale $\vec{\hat{M}}$.

Les équations (29), vérifiées par les matrices $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$, ne le sont pas par les matrices $\hat{M}_x, \hat{M}_y, -\hat{M}_z$. Elles le sont par $-\hat{M}_x, -\hat{M}_y, \hat{M}_z$. On obtient ainsi une nouvelle matrice axiale $\vec{\hat{M}'}$, qui est $\vec{\hat{M}}$ mirée sur xoy selon la symétrie axiale. Une matrice axiale (et c'est là une justification du nom de cette matrice) possède nécessairement la symétrie axiale.

Avec cette nouvelle matrice axiale $\vec{\vec{M}}'$ s'accorde, en remplacement de la matrice-vecteur $\vec{V}(A, B, C)$, la matrice-vecteur $\vec{V}'_a(-A, -B, C)$, qui est $\vec{V}$ mirée selon la symétrie axiale; mais une autre solution du problème est $\vec{V}'_p(A, B, -C) = -\vec{V}'_a$, qui est $\vec{V}$ mirée selon la symétrie polaire. Toute combinaison linéaire de $\vec{V}'_a$ et $\vec{V}'_p$, soit :

$$\alpha \vec{V}'_a + \beta \vec{V}'_p = (\alpha - \beta) \vec{V}'_a,$$

est également solution du problème, mais seuls les cas $\alpha - \beta = 1$ et $\alpha - \beta = -1$ donnent un mirage raisonnable.

La transformation de $\vec{V}$ en $\vec{V}'_a$, ainsi que celle de $\vec{\vec{M}}$ en $\vec{\vec{M}}'$, peuvent être considérées comme une rotation de π autour de oz . Elles relèvent de la transformation unitaire :

$$e^{\frac{2\pi^2 i}{h} \vec{\vec{M}}_z},$$

diagonale en n, j et m . Si le problème admet ce type de symétrie, les matrices $U^{-1} \vec{V} U$ et $U^{-1} \vec{\vec{M}} U$ qui le résolvent se mirent sur xoy par la matrice unitaire $U^{-1} e^{\frac{2\pi^2 i}{h} \vec{\vec{M}}_z} U$ et l'hamiltonienne de ce problème est conservée par cette transformation.

Nous ne parlerons donc plus du caractère de symétrie axiale, puisqu'il est traduisible en transformations unitaires et n'ajoute rien à la notion de matrice-vecteur.

*
..

Il est facile de vérifier (et cela est, d'ailleurs, presque évident) que le mirage polaire par transformation unitaire, ce que nous appellerons le *caractère polaire* d'une matrice-vecteur, se conserve dans les transformations unitaires que

peut subir cette matrice-vecteur. Il peut donc être étudié sous la forme fondamentale.

Pour transformer $\vec{M}_x$ en $\vec{M}_x$ et M^2 en M^2 , U doit être nécessairement de la forme :

$$U_{j,m}^{n,n'}.$$

Pour transformer Λ en $-\Lambda$, U doit obéir à la condition :

$$U_{j,m}^{n,n'} + U_{j,m+1}^{n,n'} = 0.$$

Nous obtiendrons donc la forme générale des matrices de mirage de $\vec{M}$ sur xoy en prenant une matrice unitaire hermitienne (à cause de la condition $U^2 = E$) échelonnée, arbitraire, à deux indices n, j :

$$U_j^{n,n'}$$

et en écrivant que chaque sous-matrice $U_{j,m}^{n,n'}$, à m donné, est égale à $+ U_j^{n,n'}$ ou à $- U_j^{n,n'}$ selon la parité de $j - m$.

Si nous écrivons maintenant que la transformation unitaire ainsi définie produit le mirage polaire sur le plan xoy et si nous donnons à la matrice-vecteur $\vec{V}(X, Y, Z)$ la forme définie par (6) et (7), il vient les équations matricielles :

$$(34) \quad \left| \begin{array}{l} U_m a + a U_m = 0 \\ U_{m+1} a - a U_m = 0. \end{array} \right.$$

Comme $U_{j,m+1} = -U_{j,m}$, ces conditions se réduisent à la première.

Il nous faut donc trouver une matrice unitaire $U_j^{n,n'}$ satisfaisant à l'équation :

$$(34') \quad Ua + aU = 0.$$

Nota. — Si, pour conserver l'usage courant, nous avons effectué le mirage sur xoy suivi de la rotation de π autour de

ou, nous serions amené à conserver $\bar{M}_x, \bar{M}_y, \bar{M}_z$ et à inverser X, Y, Z. U serait alors de la forme $U_j^{n,n'}$ et la condition (34') serait restituée. Les deux façons de prendre la question conduisent bien au même résultat.

*
* *

Pour simplifier l'écriture, et éviter un facteur $(-1)^m$ inopérant, nous raisonnerons sur l'opération de mirage suivie de la rotation de π autour de l'axe miré.

La matrice à deux indices $U_j^{n,n'}$ conserve la matrice diagonale d'énergie W_j^n (puisque le problème dynamique « admet » la symétrie de mirage, dans ce « problème isotrope »). Elle transforme toutes les matrices $a_{jj'}^{n,n'}$ en $-a_{jj'}^{n,n'}$. Elle conserve donc la matrice :

$$A_j = a_{j,j'} a_{j',j}$$

quel que soit le couple d'indices j, j' .

On a donc simultanément :

$$\begin{cases} UW = WU \\ UA = AU. \end{cases}$$

Or U, unitaire hermitienne, ne peut pas être égale à un multiple de la matrice unité E, car a ne serait pas inversée par U. Donc l'ensemble de W et A est *réductible*.

Soit ε l'indice d'échelonnement simultané de W et A, qui se présentent sous la forme :

$$W_{\varepsilon j}^n, \quad A_{\varepsilon j}^{n,n'}$$

U est de la forme :

$$U_{\varepsilon j}^{n,n'}$$

et l'on a :

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_{\varepsilon} W_{\varepsilon} = W_{\varepsilon} U_{\varepsilon} \\ U_{\varepsilon} A_{\varepsilon} = A_{\varepsilon} U_{\varepsilon} \end{array} \right.$$

Cette fois, les échelons simultanés W_{ε} , A_{ε} forment un système irréductible. L'échelon U_{ε} est donc multiple de la matrice unité, et plus précisément on a :

$$U_{\varepsilon} = \lambda_{\varepsilon} E, \quad \text{avec } \lambda_{\varepsilon} = \begin{vmatrix} + & 1 \\ - & 1 \end{vmatrix}.$$

Si, pour j donné, nous rassemblons en un tout les échelons de U pour lesquels $\lambda = 1$ et, d'autre part, ceux pour lesquels $\lambda = -1$, l'indice d'échelonnement ε est susceptible de deux valeurs, que nous appellerons $+1$ et -1 *par convention*. Ecrivons que $a_{j,j'}$ est inversée. Il vient :

$$(\lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\varepsilon'}) a_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n, n'} = 0.$$

La sous-matrice $a_{\varepsilon, \varepsilon'}$ est donc nulle si $\lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\varepsilon'}$ est différent de zéro.

En particulier, pour $j' = j$, $\varepsilon = \varepsilon'$, il vient :

$$(35) \quad a_{\varepsilon, \varepsilon} = 0.$$

On reconnaît ici les résultats classiques essentiels : existence d'un *caractère de symétrie assigné à un terme spectral*, d'une règle de sélection n'autorisant que les passages d'un terme « positif » à un terme « négatif », la nullité des « moments moyens » $a_{\varepsilon, \varepsilon}^{n, n}$ (effet Stark quadratique en l'absence de dégénérescences).

Si maintenant nous étudions la mise en axes de $a_{j,j}$ sous la forme :

$$(36) \quad a_{\varepsilon, -\varepsilon} V_{- \varepsilon, \varepsilon'} = V_{\varepsilon, \varepsilon'} b_{\varepsilon'} \\ j, j \quad j \quad j, j$$

nous constatons d'abord que l'on a :

$$(37) \quad (a_{\varepsilon, -\varepsilon} a_{- \varepsilon, \varepsilon}) V_{\varepsilon, \varepsilon'} = V_{\varepsilon, \varepsilon} (b_{\varepsilon'})^2 \\ j, j \quad j, j \quad j \quad j, j$$

(formule que l'on obtient très simplement en éliminant $V_{- \varepsilon, \varepsilon'} b_{\varepsilon'}$ entre l'équation (36) multipliée par $b_{\varepsilon'}$ et cette même équation (36) où l'on a changé ε en $-\varepsilon$).

(37) signifie que les valeurs propres de $a_{\varepsilon, -\varepsilon} a_{- \varepsilon, \varepsilon}$ et celles de $a_{- \varepsilon, \varepsilon} a_{\varepsilon, -\varepsilon}$ coïncident, ce qui est justifié par le fait que a est hermitienne. (37) signifie, en outre, (revoir la théorie des équations homogènes), que $V_{\varepsilon, \varepsilon'}$ a ses lignes proportionnelles aux lignes correspondantes de $V_{\varepsilon, -\varepsilon'}$, s'il n'y a pas de dégénérescences de ces matrices $a_{\varepsilon, -\varepsilon} a_{- \varepsilon, \varepsilon}$. Sinon, la proportionnalité est une solution possible entre une infinité d'autres, sans importance pour notre problème.

Nous aurons :

$$(38) \quad \begin{cases} V_{I, -I}^{n, n'} = V_{I, I}^{n, n'} x_{n'} \\ V_{-I, I}^{n, n'} = V_{-I, -I}^{n, n'} x'_{n'}. \end{cases}$$

Ou, en notation matricielle :

$$(38') \quad \begin{cases} V_{I, -I} = V_{I, I} x. \\ V_{-I, I} = V_{-I, -I} x'; \end{cases}$$

x et x' sont deux matrices diagonales.

Cette condition (38') impose à V une structure spéciale, qui apparaît lorsqu'on explicite que V est unitaire, sous la forme :

$$V^\dagger V = E.$$

Il viendra :

$$(39) \quad \sum_{n_1} V_{I, \varepsilon}^{*n_1, n} V_{I, \varepsilon'}^{n_1, n'} + \sum_{n_1} V_{-I, \varepsilon}^{*n_1, n} V_{-I, \varepsilon'}^{n_1, n'} = \delta(n, n') \delta(\varepsilon, \varepsilon').$$

Posons :

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n_1} V_{I, I}^{*n_1, n} V_{I, I}^{n_1, n'} = K_{I, I}^{n, n'}, \\ \sum_{n_1} V_{-I, -I}^{*n_1, n} V_{-I, -I}^{n_1, n'} = K_{-I, -I}^{n, n'} \end{array} \right.$$

(38), (39) et (40) donnent (en supprimant les indices j pour alléger l'écriture) :

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_I^{n, n'} + x_n^{''*} x_n^{'} K_{-I}^{n, n'} = \delta(n, n'), \\ x_n^* x_n^{'} K_I^{n, n'} + K_{-I}^{n, n'} = \delta(n, n'), \\ x_n^* K_I^{n, n'} + x_n^{'} K_{-I}^{n, n'} = 0, \\ x_n^{''*} K_I^{n, n'} + x_n^{'''} K_{-I}^{n, n'} = 0. \end{array} \right.$$

Éliminons $K_{-I}^{n, n'}$ entre ces quatre équations. Il vient :

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} (1 - x_n^{''*} x_n^{'''} K_I^{n, n'}) K_I^{n, n'} = (1 - x_n^{''*} x_n^{'''}) \delta(n, n'), \\ (1 - x_n^* x_n^{'} K_I^{n, n'}) K_I^{n, n'} = \delta(n, n'), \\ (x_n^* x_n^{''*} - x_n^{'} x_n^{'''}) K_I^{n, n'} = 0 \end{array} \right.$$

$$(43) \quad \left\{ \begin{array}{l} (1 - x_n^* x_n^{'} K_I^{n, n'}) K_I^{n, n'} = \delta(n, n'), \\ (x_n^* x_n^{''*} - x_n^{'} x_n^{'''}) K_I^{n, n'} = 0 \end{array} \right.$$

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} (1 - x_n^* x_n^{'} K_I^{n, n'}) K_I^{n, n'} = \delta(n, n'), \\ (x_n^* x_n^{''*} - x_n^{'} x_n^{'''}) K_I^{n, n'} = 0 \end{array} \right.$$

[(42) s'obtient en confrontant la première et la deuxième équations (41); (43) vient de la première et de la troisième; (44) vient des deux dernières équations (41)].

Ces équations imposent :

$$K_I^{n, n'} = 0$$

pour $n \neq n'$. Supposons, en effet, que pour un couple (n, n') d'indices différents on ait $K_I^{n, n'} \neq 0$.

De (44) résulte :

$$(44') \quad x_n^{''*} x_n^{'''} = x_n^* x_n^{'}.$$

(42) donne :

$$1 - x_n^* x_n' \cdot x_n x_n' = 0$$

et, par (44') :

$$x_n^2 x_n'^2 = 1$$

ou encore :

$$(42') \quad x_n x_n' = \begin{vmatrix} +1 \\ -1 \end{vmatrix}$$

Il suffit que, pour n' donné, il existe *un seul* $n \neq n'$ pour lequel $K_I^{n,n'} \neq 0$ pour que (42') soit vraie.

(42) et (43) donnent alors, pour $n = n'$:

$$(42'') \quad \left\{ \begin{array}{l} |x_{n'}'|^2 = 1, \\ \end{array} \right.$$

$$(43') \quad \left\{ \begin{array}{l} (1 - x_n^* x_n'') K_I^{n,n'} = 1. \end{array} \right.$$

On voit que (43') n'admet pas la solution $x_{n'} x_{n'}' = +1$ de (42') et (44'). On a donc :

$$x_n x_n' = x_{n'} x_{n'}' = -1$$

et (43) s'écrit :

$$K_I^{n,n'} = \frac{\delta(n,n')}{2}$$

$K_I^{n,n'}$ ne peut donc être différent de zéro si $n \neq n'$. Il en est de même pour $K_{-I}^{n,n'}$, et l'on a :

$$(44) \quad K_I^{n,n'} = K_{-I}^{n,n'} = 0 \quad \text{pour } n \neq n'$$

Pour $n = n'$, le système (42), (43), (44) s'écrit :

$$(45) \quad \left\{ \begin{array}{l} (1 - |x_n|^2 |x_n'|^2) K_I^{n,n} = 1 - |x_n'|^2 \end{array} \right.$$

$$(46) \quad \left\{ \begin{array}{l} (1 - x_n^* x_n'') K_I^{n,n} = 1 \end{array} \right.$$

$$(47) \quad \left\{ \begin{array}{l} (x_n^* x_n'' - x_n x_n') K_I^{n,n} = 0. \end{array} \right.$$

On a de même :

$$(45') \quad \left| \begin{array}{l} (1 - |x_n|^2 |x'_n|^2) K_{-1}^{n,n} = 1 - |x_n|^2 \end{array} \right.$$

$$(46') \quad \left| \begin{array}{l} (1 - x_n x'_n) K_{-1}^{n,n} = 1 \end{array} \right.$$

$$(47') \quad \left| \begin{array}{l} (x_n^* x_n'' - x_n x'_n) K_{-1}^{n,n} = 0. \end{array} \right.$$

$K_{-1}^{n,n}$ et $K_{-1}^{n,n}$ sont des sommes de carrés de modules. Ces deux expressions ne peuvent s'annuler simultanément sans entraîner la nullité de tous les éléments d'une même colonne de V , qui ne peut alors être unitaire (Cf. les conditions (38)).

On a donc, par (47) et (47') :

$$(48) \quad x_n^* x_n'' = x_n x'_n = \text{réel}.$$

Divisons membre à membre (45) par (46). Il vient :

$$1 + x_n x'_n = 1 - x'_n x_n''.$$

D'où :

$$x'_n (x_n + x_n'') = 0.$$

De même, par (45') et (46') :

$$x_n (x_n + x_n'') = 0.$$

Ou bien x_n et x'_n sont nuls simultanément, ou bien on a :

$$(49) \quad x_n + x_n'' = 0.$$

Cette dernière condition englobe, d'ailleurs, le cas où x_n et x'_n sont nuls tous deux. Elle englobe également (48). (46) et (46') donnent enfin, grâce à (49) :

$$(50) \quad K_{-1}^{n,n} = K_{-1}^{n,n} = \frac{1}{1 + |x_n|^2}$$

Posons alors :

$$\left| \begin{array}{l} {}^{(1)} V_{n,n'} = V_{I,I}^{n,n'} \sqrt{1 + |x_{n'}|^2} \\ {}^{(-1)} V_{n,n'} = V_{-I,-I}^{n,n'} \sqrt{1 + |x_{n'}|^2} \end{array} \right.$$

Les conditions (44) et (50) définissent les matrices $\overset{(1)}{V}$ et $\overset{(-1)}{V}$ comme *unitaires*. Nous décrirons finalement la structure de la matrice V en choisissant arbitrairement deux matrices unitaires $\overset{(1)}{V}$ et $\overset{(-1)}{V}$ et en posant :

$$(51) \quad \left| \begin{array}{l} V_{1,1}^{n,n'} = \overset{(1)}{V}_{n,n'} \cos \varphi_{n'} \\ V_{-1,1}^{n,n'} = -\overset{(-1)}{V}_{n,n'} e^{-i\psi_{n'}} \sin \varphi_{n'} \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{l} V_{1,-1}^{n,n'} = \overset{(1)}{V}_{n,n'} e^{i\psi_{n'}} \sin \varphi_{n'} \\ V_{-1,-1}^{n,n'} = \overset{(-1)}{V}_{n,n'} \cos \varphi_{n'} \end{array} \right|$$

$\varphi_{n'}$ et $\psi_{n'}$ sont deux angles arbitraires réels.

Les arbitraires $\overset{(1)}{V}$, $\overset{(-1)}{V}$, φ , ψ dépendent de j .

En langage usuel, nous pouvons dire que V s'obtient, à partir de $\overset{(1)}{V}$ et $\overset{(-1)}{V}$, au moyen d'une opération matricielle μ d'ordre 2 :

$$(51') \quad \mu = \left| \begin{array}{cc} \cos \varphi & e^{i\psi} \sin \varphi \\ -e^{-i\psi} \sin \varphi & \cos \varphi \end{array} \right|$$

qui dépend de n et j .

μ est unitaire. C'est une forme assez générale de l'unitaire d'ordre 2; mais ce n'est pas la plus générale. Ce n'est pas, non plus, une représentation du mirage, puisque l'on a :

$$\mu^2 = \left| \begin{array}{cc} \cos 2\varphi & e^{i\psi} \sin 2\varphi \\ -e^{-i\psi} \sin 2\varphi & \cos 2\varphi \end{array} \right|.$$

Pour que μ soit une représentation du mirage, il faudrait, donc :

$$\left| \begin{array}{l} \psi = 0 \\ \varphi = k \frac{\pi}{2} (k \text{ entier}). \end{array} \right|$$

*
..

Le fait, décelé par (37), que les valeurs propres $(b_{j,j})^2$ apparaissent deux fois laisse présumer qu'à chacune des valeurs propres $(b_{\varepsilon,j}^n)^2$ correspondent les deux racines opposées $\pm b_{\varepsilon,j}^n$. C'est ce que nous allons vérifier.

Substituons, dans (36), les expressions (51). Il vient :

$$(52) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n_1} a_{n_1, -1}^{n, n_1} V_{n_1, n'}^{(-1)} \sin \varphi_{n'} e^{-i\psi_{n'}} = - V_{n, n'}^{(1)} \cos \varphi_{n'} b_{-1}^{n'} \\ \sum_{n_1} a_{n_1, -1}^{n, n_1} V_{n_1, n'}^{(-1)} \cos \varphi_{n'} = V_{n, n'}^{(1)} \sin \varphi_{n'} e^{i\psi_{n'}} b_{-1}^{n'} \end{array} \right.$$

$$(52') \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n_1} a_{n_1, -1}^{n, n_1} V_{n_1, n'}^{(1)} \cos \varphi_{n'} = - V_{n, n'}^{(-1)} \sin \varphi_{n'} e^{-i\psi_{n'}} b_{-1}^{n'} \\ \sum_{n_1} a_{n_1, -1}^{n, n_1} V_{n_1, n'}^{(1)} \sin \varphi_{n'} e^{i\psi_{n'}} = V_{n, n'}^{(-1)} \cos \varphi_{n'} b_{-1}^{n'} \end{array} \right.$$

Entre les deux équations (52), l'élimination de $V^{(-1)}$ est immédiate. Elle donne :

$$(53) \quad V_{n, n'}^{(1)} (\cos^2 \varphi_{n'} b_{-1}^{n'} + \sin^2 \varphi_{n'} b_{-1}^{n'}) = 0.$$

De même, l'élimination de $V^{(1)}$ dans (52') donne :

$$(53'') \quad V_{n, n'}^{(-1)} (\sin^2 \varphi_{n'} b_{-1}^{n'} + \cos^2 \varphi_{n'} b_{-1}^{n'}) = 0.$$

Pour n' donné, tous les $V_{n, n'}^{(1)}$ ne peuvent être nuls. Tous les $V_{n, n'}^{(-1)}$ non plus. On a donc :

$$(54) \quad \left\{ \begin{array}{l} \cos^2 \varphi_{n'} b_{-1}^{n'} + \sin^2 \varphi_{n'} b_{-1}^{n'} = 0 \\ \sin^2 \varphi_{n'} b_{-1}^{n'} + \cos^2 \varphi_{n'} b_{-1}^{n'} = 0. \end{array} \right.$$

En ajoutant membre à membre ces deux dernières équations, il vient :

(55)

$$b_1^{n'} + b_{-1}^{n'} = 0$$

Les valeurs propres de la matrice $a_{j,j}$ se présentent donc, avec la même multiplicité, sous leur valeur positive b_{jj}^n et sous leur valeur négative $b_{jj}^{-n} = -b_{jj}^n$. La dégénérescence binaire observée en (34₁) pour l'énergie W répond à ce doublement des valeurs absolues de ces valeurs propres b_{jj}^n .

L'isotropie du système est déjà réalisée par le groupe des rotations à partir de « moments propres » supposés tous positifs par rapport à des « axes liés au système », en distribuant uniformément dans l'espace la direction de ces « axes liés »; cette isotropie est, en quelque sorte, redoublée par le groupe des mirages en distribuant également, dans les « axes liés », les « moments propres » positifs et leurs opposés.

Nous mettons entre guillemets ces termes de « moments propres » et d'« axes liés », pour indiquer le danger qu'il y aurait à les prendre en leur sens trop strict et à les traduire dans le concret.

..

Nous épuiserons le contenu de (54) en retranchant ses deux équations l'une de l'autre. Si nous tenons compte de (55), cela donne :

$$b_1^{n'} \cos 2\varphi_{n'} = 0.$$

Pour toutes les valeurs propres b non nulles, $\varphi_{n'}$ prend donc l'une des valeurs $(2k + 1) \frac{\pi}{4}$, avec k entier. Il en

résulte, si nous tenons compte de l'arbitraire ψ , que μ peut toujours se mettre sous la forme :

$$\mu_n = \frac{x_n}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1 & e^{i\psi_n} \\ -e^{-i\psi_n} & 1 \end{vmatrix} \quad \text{avec } x_n = \begin{vmatrix} +1 \\ -1 \end{vmatrix}$$

x_n rentre dans les arbitraires $\overset{I}{V}$ et $\overset{-I}{V}$. Nous écrivons donc :

$$(56) \quad \mu = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1 & e^{i\psi} \\ -e^{-i\psi} & 1 \end{vmatrix}$$

Nous pouvons aussi bien, d'ailleurs, multiplier $\overset{(I)}{V}$ par $e^{i\psi}$ et $\overset{(-I)}{V}$ par -1 , sans nuire à leur définition, et mettre μ sous la forme :

$$(56') \quad \mu = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} e^{-i\psi} & 1 \\ e^{-i\psi} & -1 \end{vmatrix}$$

*
*
*

Les conditions (51), (51'), (56'), (55) sont à joindre à (6), (7), (13), (16) pour définir la matrice-vecteur $\vec{P}$ sous sa forme *la plus générale*, dans un système β qui est un système dynamique, c'est-à-dire quand le problème admet la symétrie de rotation et la symétrie de mirage. Il vient :

$$(57) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_{j,j'}^{n,n'} = \overset{(I)}{V}_j^n b_{j,j'}^{n_1} \overset{(-I)}{V}^{n_1} n'_{j'} \\ a_{j,j'}^{-n,n'} = \overset{(-I)}{V}_j^{-n} b_{j,j'}^{n_1} \overset{(I)}{V}^{n_1} n'_{j'} \end{array} \right.$$

CHAPITRE II

Conséquences (effet Starck, théorème de Niessen).

§ 1. L'effet Stark et l'ionisation. — Nous ne reviendrons pas sur l'effet Stark habituel, dont la théorie quantique est désormais classique. Comme conséquence de la notion de matrice-vecteur polaire, nous avons trouvé la nullité des « moments moyens », définis par :

$$a_{\substack{n,n \\ \varepsilon, \varepsilon \\ j,j}}.$$

Il en résulte immédiatement, en l'absence de dégénérescences fortuites, un effet Stark quadratique.

Rappelons simplement que l'effet Stark dont il s'agit est obtenu par un développement en série de la matrice unitaire U , qui sert à mettre en axes la matrice non diagonale :

$$\hat{\tilde{W}} - F\hat{\tilde{Z}},$$

où $\hat{\tilde{W}}$ désigne la matrice diagonale d'énergie pour un champ électrique $F=0$. $\hat{\tilde{Z}}$ est l'expression, non diagonale, de la matrice qui représente la composante du moment électrique $\vec{P}$ suivant F , appliqué dans la direction oz et tendant vers zéro. Ces indices supérieurs $(\circ)$ définissent ce que nous appellerons constamment, par la suite, le problème isotrope polarisé suivant oz .

U satisfait à l'équation :

$$(1) \quad (\hat{\tilde{W}} - F\hat{\tilde{Z}})U = U\hat{W}.$$

W désigne la matrice diagonale d'énergie après établissement du champ F .

Dans le problème habituel de l'effet Stark, W est développée en série par rapport à F , sous la forme :

$$W = \overset{0}{W} + F \overset{1}{W} + F^2 \overset{2}{W} + \dots$$

Cependant que U est mise sous la forme :

$$U = \overset{0}{U} + F \overset{1}{U} + F^2 \overset{2}{U} + \dots$$

avec $\overset{0}{U} = E$, matrice unité.

La convergence de ces développements en série est généralement passée sous silence.

Notons que, pour toute valeur de F , U est diagonale en m .

*
*
*

Nous étudierons, au contraire, de façon systématique, le problème opposé au précédent : celui du *champ infini*. Son importance *pratique* est nulle, car l'effet Stark quadratique est le seul que l'expérience permette d'attendre. Mais son importance *logique* est extrême. Nous verrons, en effet, qu'il montre que *la notion d'ionisation spontanée est implicitement contenue dans la matrice polaire $\vec{P}$* .

Pour $\tilde{Z}$, nous prendrons ici la forme fondamentale, définie dans la première partie de ce travail.

Nous supposons que tous les niveaux non perturbés ont une limite finie, en sorte qu'il est possible de choisir un champ F assez grand pour que toutes les énergie $\tilde{W}_\epsilon^n$ soient.

négligeables vis-à-vis des énergies $F \tilde{Z}_{\epsilon, -\epsilon}^{n, n'}_{j, j_1}$ apportées par le

champ, à l'exception de celles qui correspondent à $m = 0$ et qui restent nulles,

La matrice $\hat{W}$, dans ces conditions, disparaît de l'équation (1). Il reste l'équation :

$$(2) \quad \sum_{n_1 j_1} \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} \hat{Z}_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n, n_1} U_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n_1, n'} = U_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n, n'} \left(- \frac{W_{j'}^{\varepsilon'} m}{F} \right)$$

Si nous éliminons la sous-matrice $U_{\varepsilon, \varepsilon'}$ entre cette équation et sa complémentaire :

$$(2') \quad \sum_{n_2 j_2} \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} \hat{Z}_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n, n_2} U_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n_2, n'} = U_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n, n'} \left(- \frac{W_{j'}^{\varepsilon'} m}{F} \right)$$

il vient :

$$(3) \quad \sum_{n_1 j_1} \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} (\hat{Z}^2)^{n, n_1} U_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n_1, n'} = U_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n, n'} \left(\frac{W_{j'}^{\varepsilon'} m}{F} \right)^2.$$

Ce problème est donc celui de la mise en axes de la matrice $\hat{Z}^2$, diagonale en m et ε , problème qui est déjà amorcé par la sous-matrice de remaniement :

$$V_j^{n, n'} = \begin{pmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon' \end{pmatrix}$$

définie par les équations (39) et (40) de notre première partie.

Posons :

$$(4) \quad \hat{Z}_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n, n'} = \lambda_{j, j'}^{n, n'} a_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n, n'}.$$

Il viendra :

$$(5) \quad 2 \sum_{j_1 j_2} \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} b_{j_1 j_2}^n b_{j_2 j}^n \lambda_{j, j_2}^{n, n'} \lambda_{j_2 j_1}^{n, n'} \left(V_j^{(\varepsilon)} V_{j_1}^{(\varepsilon')} U_{j_1 j'}^{\varepsilon, \varepsilon'} \right)^{n, n'} = U_{\varepsilon, \varepsilon'}^{n, n'} \left(\frac{W_{j'}^{\varepsilon'} m}{F} \right)^2.$$

Si l'on effectue la multiplication antérieure de (5) par $V_j^{\dagger(\varepsilon)}$, on obtient :

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} & \sum_{j_1 j_2} \sum_{j' j'_2} b_{j_2 j_1}^n b_{j'_2 j'_1}^n \lambda_{j_2 j_1, m} \lambda_{j'_2 j'_1, m} \left(V_{j_1}^{\dagger(\varepsilon)} U_{\varepsilon, \varepsilon'} \right)_{j'_1, j'_1, m}^{n, n'} \\ & = \left(V_j^{\dagger(\varepsilon)} U_{\varepsilon, \varepsilon'} \right)_{j, j', m}^{n, n'} \left(\frac{W_{\varepsilon'}^{n'}}{\sqrt{2}F} \right)_{j', j', m}^2 \end{aligned} \right.$$

Nous avons posé : $b_{j, j'}^n = b_{j, j'}^n = -b_{j, j'}^n$.

L'équation (6) est celle qui définit la mise en axes de la matrice A^2 , telle que :

$$(7) \quad (A^2)_{j, j', m}^n = \sum_{j_1 j'_1} b_{j_1 j_1}^n b_{j'_1 j'_1}^n \lambda_{j_1 j_1, m} \lambda_{j'_1 j'_1, m}$$

A^2 ne dépend pas de ε . Ses valeurs propres sont les quan-

tités $\left(\frac{W_{\varepsilon}^n}{\sqrt{2}F} \right)_{j, j', m}^2$. L'unitaire de mise en axes est U' , telle que :

$$(8) \quad U'_{j, j', m}^{n, n', \varepsilon, \varepsilon'} = \left(V_j^{\dagger(\varepsilon)} U'_{\varepsilon, \varepsilon'} \right)_{j, j', m}^{n, n'}$$

avec un arbitraire de définition qui permet l'introduction du couple $(\varepsilon, \varepsilon')$.

Ce problème ne diffère pas essentiellement de celui de la mise en axes de A , telle que :

$$(7) \quad A_{j, j', m}^n = b_{j, j', m}^n \lambda_{j, j', m}^n$$

Si A est diagonale, A^2 l'est également. Les valeurs propres de A sont les quantités

$$\frac{W_{\varepsilon}^n}{\sqrt{2} F}$$

qui, au signe près, ne dépendent pas de ε . Nous n'aurons donc plus à tenir compte de ε .

*
* *

La matrice b est donnée par les équations (13) et (13') de notre première partie.

Posons :

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} x_{jm}^n = -\frac{W_{jm}^n}{\sqrt{2} F p_n} \\ \beta_{j,j'}^{(i_n, m)} = \frac{1}{p_n} \lambda_{j,j'}^n b_{j,j'}^n \end{array} \right.$$

Nous aurons, en désignant par Q la matrice unitaire de transformation :

$$(10) \quad \sum_{j_1} \beta_{j,j_1}^{(i_n, m)} Q_{j_1, j'}^n = Q_{j,j'}^n x_{jm}^n$$

avec :

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta_{j,j}^{(k, m)} = \frac{mk}{j(j+1)} \\ \beta_{j,j-1}^{(k, m)} = \beta_{j-1,j}^{(k, m)} = -\frac{1}{j} \sqrt{\frac{(j^2 - k^2)(j^2 - m^2)}{(2j-1)(2j+1)}} \end{array} \right.$$

Rappelons que i_n (ici noté k), première valeur de j pour laquelle apparaisse la valeur propre $b_{j,j}^n$, est un nombre positif (entier ou demi-impair), dont nous avons tout lieu de présumer qu'il ne sera jamais élevé. Il nous donne le choix entre divers « types d'effet Stark-limite », en nombre pratiquement fort restreint. A la valeur $k = 0$ correspond un type valable pour les valeurs-propres $b_{j,j}^n$ nulles. Dans le cas géné-

ral, le type d'effet Stark limite sera donné par l'équation caractéristique :

$$(12) \quad \Delta(m, k, x) = \text{Dét.} \left\{ \beta_{j,j'}^{(k,m)} - x \delta_{(j,j')} \right\} = 0$$

Cette équation séculaire est d'un type très simple, puisqu'elle n'a d'éléments non nuls que sur la diagonale principale et sur les deux parallèles voisines de cette diagonale ⁽¹⁾. Mais la difficulté provient de ce qu'elle est de degré infini. A chacune de ses racines correspond une suite linéaire de termes spectraux donnée par (9), où p_n est un simple coefficient d'amplification, ainsi que la suite obtenue en changeant p_n en $-p_n$. Les types de décomposition fournis par (12) sont *universels*; les facteurs d'amplification p_n sont spécifiques de l'édifice moléculaire envisagé.

*
..

Tel qu'il est ainsi présenté, préalablement à tout effort de résolution de l'équation (12), le problème annonce donc un effet Stark limite linéaire et bien défini.

Cette conclusion, trop hâtive, se révèle inexacte après une étude plus attentive de (12).

Nous procéderons du simple au compliqué. Nous prendrons tout d'abord le cas particulier :

$$\left| \begin{array}{l} k = 0 \\ m = \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

j croîtra, par valeurs demi-impaires, de $\frac{1}{2}$ à $+\infty$.

⁽¹⁾ Notons que, si une matrice hermitienne est telle que nous venons de le dire ($\beta_{j,j'} = 0$ pour $j' \neq j - 1, j, j + 1$) l'équation caractéristique (12) ne contient les éléments non diagonaux que par leur module. Les arguments de ces éléments non diagonaux sont donc arbitraires. De là vient que nous les avons posés nuls.

Au signe près, dont nous ne tenons pas compte, notre équation s'écrira :

$$(13) \quad 0 = \pm \Delta \left(\frac{1}{2}, 0; x \right) = f_1(x) = \begin{vmatrix} x & \frac{1}{1} & & & \\ \frac{1}{2} & x & \frac{1}{2} & & \\ & \frac{1}{2} & x & \frac{1}{2} & \\ & & \frac{1}{2} & x & \frac{1}{2} \\ & & & \frac{1}{2} & x & \frac{1}{2} \\ & & & & \frac{1}{2} & x \\ & & & & & \dots \\ & & & & & & \dots \end{vmatrix}$$

Nous désignerons par $f_2(x)$ la fonction (ici identique à la précédente) qui s'obtient en supprimant la première ligne et la première colonne de $f_1(x)$; par $f_3(x)$ celle que l'on obtient en supprimant les deux premières lignes et les deux premières colonnes de $f_1(x)$; etc.

Pour déterminer $f_1(x)$, nous aurons les récurrences :

$$(14) \quad \begin{cases} f_1(x) = x f_2(x) - \frac{1}{4} f_3(x) \\ f_2(x) = x f_3(x) - \frac{1}{4} f_4(x) \\ \dots \\ f_r(x) = x f_{r+1}(x) - \frac{1}{4} f_{r+2}(x) \end{cases}$$

$$(15) \quad f_1(x) = \begin{vmatrix} \left\{ \begin{aligned} & x^{r-2} - \binom{r-3}{1} \frac{x^{r-4}}{4} + \binom{r-4}{2} \frac{x^{r-6}}{4^2} \\ & - \binom{r-5}{3} \frac{x^{r-8}}{4^3} + \dots \\ & \dots + (-1)^p \binom{r-p-2}{p} \frac{x^{r-2p-2}}{4^p} + \dots \end{aligned} \right\} f_{r-1}(x) \\ - \left\{ \begin{aligned} & \frac{x^{r-3}}{4} - \binom{r-4}{1} \frac{x^{r-5}}{4^2} + \binom{r-5}{2} \frac{x^{r-7}}{4^3} \\ & - \binom{r-6}{3} \frac{x^{r-9}}{4^4} + \dots \\ & \dots + (-1)^p \binom{r-p-3}{p} \frac{x^{r-2p-3}}{4^{p+1}} + \dots \end{aligned} \right\} f_r(x) \end{vmatrix}$$

Naturellement, nous considérons le déterminant infini $f_1(x)$ comme la limite vers laquelle tend un déterminant fini de même structure. Nous supposons donc un déterminant $f_1^{(r)}(x)$ de ce type comprenant r lignes et r colonnes. Nous avons :

$$(16) \quad \begin{cases} f_r^{(r)}(x) = x \\ f_{r-1}^{(r)}(x) = x f_r^{(r)}(x) - \frac{1}{4} = x^2 - \frac{1}{4} . \end{cases}$$

D'où :

$$(17) \quad \begin{cases} 2^r f_1^{(r)}(x) = (2x)^r - \binom{r-1}{1} (2x)^{r-2} + \binom{r-2}{2} (2x)^{r-4} \\ \quad - \binom{r-3}{3} (2x)^{r-6} + \dots + (-1)^p \binom{r-p}{p} (2x)^{r-2p} + \dots \end{cases}$$

..

Avant de poursuivre l'étude de (17), nous ferons la remarque suivante. Soit $f^{(r)}(x)$ une équation caractéristique du type le plus général :

$$f^{(r)}(x) = \det \{ A_{i,k}^{(r)} - x \delta_{(i,k)} \} = 0$$

à r lignes et r colonnes. Nous supposons que, dans un intervalle fini (D) de variation de x on puisse trouver un nombre fini $M^{(r)}$ tel que $|f^{(r)}(x)| < M^{(r)}$ pour x dans (D). Si nous divisons la matrice $A^{(r)}$ par un nombre N quelconque, plus grand que 1, nous obtenons une nouvelle matrice $B^{(r)}$ dont les valeurs propres sont celles de $A^{(r)}$ divisées par N . Si donc, dans le domaine (D), $f^{(r)}(x)$ possède K racines distinctes, l'équation $g^{(r)}(x) = 0$ qui résulte de $B^{(r)}$ aura également K racines distinctes dans (D). Pour x donné dans (D), on aura :

$$g^{(r)}(x) = \frac{1}{N^r} f^{(r)}(Nx).$$

Supposons alors que, r tendant vers l'infini, on puisse

choisir $M^{(r)}$ indépendamment de r , en sorte que l'on ait

$$|f^{(r)}(x)| < M$$

quels que soient r et x .

Supposons enfin que, pour r infini, l'équation $f^{(r)}(x) = 0$ tende vers une équation limite $f(x) = 0$ possédant un nombre fini de racines dans (D). $g^{(r)}(x) = 0$ devra tendre également vers une équation limite $g(x) = 0$, qui possède, dans (D), ces mêmes racines divisées par N , donc un nombre également fini de racines dans (D). Or on a :

$$\begin{aligned} |g(x)| &= \lim_{r=\infty} |g^{(r)}(x)| = \lim_{r=\infty} \left\{ \frac{1}{N^r} |f^{(r)}(Nx)| \right\} \\ &< \frac{M}{N^\infty} = 0. \end{aligned}$$

Donc l'équation infinie $g(x) = 0$ possède *en apparence* un spectre continu, qui est *factice*. *Pour étudier une équation caractéristique infinie, il convient de chercher si, par un facteur multiplicatif adéquat, il n'est pas possible de faire apparaître un spectre discontinu de valeurs propres et de distinguer la nullité d'ensemble de la nullité locale, spéciale à certaines valeurs de la variable. On ne pourra parler en toute certitude d'un spectre continu de valeurs propres que si la multiplication dont nous venons de parler se révèle inopérante.*

Une telle précaution se révèle nécessaire pour notre équation (13), qui est vérifiée, dans le domaine $\left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right)$ pour toute valeur de x .

Pour une raison qui va se dévoiler sans retard, nous choisirons pour facteur multiplicatif de $f_1^{(r)}(x)$ le nombre

$$\frac{1.3.5\dots(2r-1)}{r!}$$

et nous poserons :

$$(18) \quad g^{(r)}(x) = \frac{1.3.5\dots(2r-1)}{r!} f_1^{(r)}(x).$$

Si l'on construit la courbe $g^{(r)}(x)$, pour r donné et égal à 2, 3, 4, 5, 6, 7, on voit que cette courbe est très proche parente de celle qui représente le polynôme de Legendre. $P_r(x)$. La figure (1) représente en trait plein $g^{(7)}(x)$ et en pointillé $P_7(x)$. Sauf aux extrémités immédiates de l'intervalle $-1, +1$, $g^{(r)}(x)$ épouse $P_r x$ assez étroitement pour conserver le nombre de ses racines. Celles-ci voient simplement leur module diminué d'une quantité relativement faible.

Nous sommes donc conduits, tout naturellement à développer $g^{(r)}(x)$ en série de polynômes de Legendre.

Il vient :

$$g^{(r)}(x) = \frac{1.3.5 \dots (2r-1)}{2^r \cdot r!} \sum_{p=0}^{\pi} \frac{1.3.5 \dots (2p-1)}{1.3.5 \dots (2r-2p+1)} \frac{2^{r-2p} (r-p)!}{p!} (2r-4p+1) P_{r-2p}(x).$$

La limite supérieure π de variation de p est $\frac{r}{2}$ si r est pair ; c'est $\frac{r-1}{2}$ si p est impair.

Si l'on considère r comme très grand et que l'on utilise la formule de Stirling, on se rend compte que les coefficients α_p de ce développement

$$g^{(r)}(x) = \sum \alpha_p P_{r-2p}(x)$$

décroissent d'abord comme la progression géométrique

$$1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots$$

puis que leur décroissance augmente pour épouser finalement des progressions géométriques de raisons $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{5}$ selon la parité de r . Ainsi apparaît que la dominante de ce développement est la fonction $P_r(x)$ et que les autres fonctions sont correctives ; de là vient que les racines de $g^{(r)}(x)$ restituent, en première approximation, celles de $P_r(x)$ (approximation d'ailleurs grossière). Leur nombre, dans l'intervalle $(-1, +1)$, est le même.

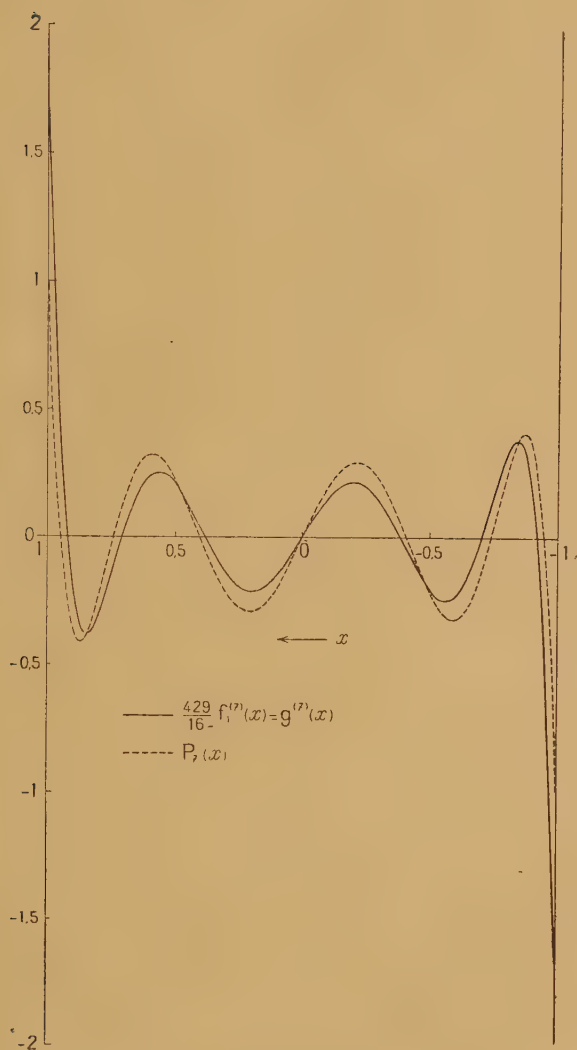


Fig. 1.

Si, maintenant, nous faisons croître r indéfiniment, nous voyons que $g^{(r)}(x)$ amasse, dans l'intervalle $(-1, +1)$, et cela de façon régulière et quasiment uniforme, un nombre de racines indéfiniment croissant, au delà de toute limite; $g^{(r)}(x) = 0$ définit, à la limite, un spectre *indéfiniment discontinu* de valeurs propres, c'est-à-dire, sans conteste, l'équivalent d'un *spectre continu de valeurs propres*.

*
* *

Reprenons alors notre équation générale (12). Dans cette équation, les coefficients β sont définis par (11), où j , entier ou demi-impair, croît de $|m|$ à $+\infty$. Quand j est très grand, $\beta_{j,j}$ tend vers zéro et $|\beta_{j,j-1}|$ vers $\frac{1}{2}$, en sorte que les déterminants $\Delta_r(x)$ qui proviennent de $\Delta(m,k;x)$ par suppression des $r-1$ premières lignes et des $r-1$ premières colonnes tendent vers $f_1(x)$. Nous pourrions développer $\Delta(m,k;x)$ par récurrence suivant le même procédé qui a été utilisé pour $f_1(x)$. Nous obtiendrions finalement, si le développement s'arrête à la r^e récurrence :

$$\Delta(m,k;x) = Q_r(x)\Delta_r(x) + S_r(x)\Delta_{r-1}(x)$$

où $Q_r(x)$ et $S_r(x)$ sont des polynômes de degré fini en x , pour r fini. Ce développement sera poussé jusqu'à une récurrence r telle que $\Delta_r(x)$ et $\Delta_{r-1}(x)$ diffèrent aussi peu que nous le désirons de $f_1(x)$. Nous sommes donc assurés que, *dès une valeur finie de r* , toutes les équations $\Delta_r(x) = 0$ conduisent à un spectre de valeurs propres discontinu. La combinaison linéaire (19) à coefficients finis présente donc, également, un spectre discontinu de valeurs propres, dont le nombre croît indéfiniment avec r . A mesure que r croît, l'équation caractéristique générale (12) entasse, dans un intervalle fini, un nombre indéfiniment croissant de racines.

*
* *

L'effet Stark limite n'est donc défini qu'en apparence : il donne, en réalité, *une suite continue de termes spectraux*. Nous mettons, de la sorte, en évidence la *nécessité de l'ionisation, imposée par la structure même de la matrice moment électrique*.

Pourquoi ces résultats ont-ils pu se dégager ? Parce que la matrice de mise en axes U a été prise, non plus sous la forme d'une série en F , mais sous sa forme complète. L'ionisation apparaîtra lorsqu'on étudiera systématiquement la *convergence* des développements en F . *Pour chaque terme perturbé*, il y aura une limite de convergence, qui donnera l'ionisation.

§ 2. — Le problème isotrope. Théorème de Niessen. — Géométriquement, la matrice-vecteur $\vec{V}$ est un ensemble de vecteurs d'espace $\vec{V}_{(n,n')}$, à deux paramètres, défini, à partir d'une « axiale » particulière, par les équations (32), (33), (34) de notre première partie. Ces équations apportent à la distribution mutuelle de ces vecteurs une restriction, que l'on observe nettement si l'on remarque l'impossibilité de les rendre tous parallèles à un même plan (si, dans les dites équations, on pose $A = 0$, il en résulte $B = C = 0$).

Rendons aux matrices-vecteurs leur signification quantitative. $\vec{M}(M_x, M_y, M_z)$ sera le moment de quantité de mouvement. La condition : H diagonale, dans un problème mécanique particulier, spécifie, entre toutes les axiales possibles, celle qui va servir de base. En l'absence d'une perturbation détruisant la symétrie de l'espace, toutes les matrices $\vec{M}$ qui résultent d'une rotation arbitraire, par rapport à des axes fixes, appliquée à la matrice définie par les équations (3), (4), (5) de notre première partie, sont des axiales utilisables. Chacune définit un ensemble partiel de matrices-vecteurs possibles ; l'ensemble total est engendré par une rotation arbi-

traire, par rapport aux axes fixes, appliquée à l'ensemble partiel défini par l'axiale particulière $\vec{M}$.

Pour un problème non isotrope, dans lequel les directions d'application des champs sont données par rapport aux axes fixes, l'axiale de base $\vec{M}$ résulte d'une transformation unitaire particulière U appliquée à une axiale particulière $\vec{M}$ et l'ensemble des matrices-vecteurs possibles pour le système ainsi perturbé résulte de la même transformation U appliquée à l'ensemble des matrices-vecteurs rattachées à $\vec{M}$. Si l'on fait subir aux champs une même rotation par rapport aux axes fixes, la même rotation s'applique également à $\vec{M}$ et à l'ensemble des matrices-vecteurs liées à $\vec{M}$. On peut également laisser fixes les champs, M et les matrices-vecteurs liées à $\vec{M}$ et faire tourner les axes (en sens inverse) : le résultat est le même.

*
*
*

La rotation d'axes la plus générale relève d'une unitaire $U(a_1, a_2, a_3)$, fonction des trois paramètres de rotation a_1, a_2, a_3 , diagonale en n et j (puisque, seule, la dégénérescence sur m est essentielle, dans le problème isotrope). Toute axiale d'un problème isotrope sera la matrice $\vec{M}$ définie par (3), (4), (5), modifiée par la transformation U , qui fait partie des transformations $U_{m,m'}^n$.

Il en résulte que si, au cours de l'étude d'un problème isotrope, après avoir spécifié une direction privilégiée dans l'espace, nous dégageons une expression (matricielle ou numérique) invariante par rapport aux transformations

$U_{m,m'}^n$ effectuées sur $\vec{M}$, cette expression sera, en particulier,

invariante par rapport aux rotations d'axes ou, *ce qui revient au même*, par rapport aux rotations de la direction privilégiée choisie dans l'espace.

Soient alors $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \dots, \vec{A}_r$ r matrices-vecteurs de même nature, définies par le même problème dynamique, donc *justiciables de la même axiale et des mêmes transfor-*

mations unitaires. Soient, en outre, r vecteurs $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_r$. Nous définissons r matrices *produits scalaires*

$$(20) \quad \vec{T}^{(k)} = \vec{A}^{(k)} \cdot \vec{S}^{(k)} \quad (k = 1, 2, \dots, r),$$

telles que :

$$(20 a) \quad T^{(k)} \left(\begin{smallmatrix} n, n' \\ j, j' \\ m, m' \end{smallmatrix} \right) = A_x^{(k)} \left(\begin{smallmatrix} n, n' \\ j, j' \\ m, m' \end{smallmatrix} \right) S_x^{(k)} + A_y^{(k)} \left(\begin{smallmatrix} n, n' \\ j, j' \\ m, m' \end{smallmatrix} \right) S_y^{(k)} + A_z^{(k)} \left(\begin{smallmatrix} n, n' \\ j, j' \\ m, m' \end{smallmatrix} \right) S_z^{(k)}$$

Nous appellerons *produit cyclique* relatif aux indices :

$$\left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2, \dots, n_r \\ j_1, j_2, \dots, j_r \\ m_1, m_2, \dots, m_r \end{smallmatrix} \right)$$

l'expression :

$$(21) \quad \Gamma \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2, \dots, n_r \\ j_1, j_2, \dots, j_r \\ m_1, m_2, \dots, m_r \end{smallmatrix} \right) = \Gamma^{(1)} \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) \Gamma^{(2)} \left(\begin{smallmatrix} n_2, n_3 \\ j_2, j_3 \\ m_2, m_3 \end{smallmatrix} \right) \dots \Gamma^{(r)} \left(\begin{smallmatrix} n_r, n_1 \\ j_r, j_1 \\ m_r, m_1 \end{smallmatrix} \right)$$

On vérifie directement, par simple jeu des écritures et par définition même de l'unitaire, que :

la somme

$$\sum_{m_1, m_2, \dots, m_r} \Gamma \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2, \dots, n_r \\ j_1, j_2, \dots, j_r \\ m_1, m_2, \dots, m_r \end{smallmatrix} \right)$$

pour tous les indices $m_1, m_2, \dots, m_r$, des produits cycliques correspondant au même jeu d'indices $\left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2, \dots, n_r \\ j_1, j_2, \dots, j_r \end{smallmatrix} \right)$ est in-

variante par rapport aux transformations unitaires $U_{m, m'}^n$.

Cette somme est donc, en particulier, *invariante par rap-*

port aux rotations du problème dynamique, les vecteurs $S^{(k)}$ restant fixes.

Cette somme est, d'autre part, invariante vis-à-vis des rotations d'axes (puisque'il n'y rentre que des produits scalaires de vecteurs d'espace), c'est-à-dire *vis-à-vis des rotations simultanées du problème dynamique et des vecteurs $S^{(k)}$* .

Par différence, nous voyons que :

$$\sum_{m_1, m_2, \dots, m_r} \Gamma \left(\begin{matrix} n_1, n_2, \dots, n_r \\ j_1, j_2, \dots, j_r \\ m_1, m_2, \dots, m_r \end{matrix} \right)$$

est invariant lorsqu'on fait tourner d'un bloc l'ensemble des vecteurs d'espace par rapport au bloc des matrices-vecteurs considérées comme immuables.

Ce que nous venons de dire vaut pour les matrices-vecteurs qui dérivent de l'axiale fondamentale, donc pour le problème isotrope.

..

La notion de mirage sera différente : elle n'est pas traduisible en transformation $U \left(\begin{matrix} n \\ j \\ m, m' \end{matrix} \right)$.

Mais, si nous choisissons une matrice-vecteur ayant le caractère électrique, un renversement de la direction du champ électrique (supposé seul existant, infiniment petit et couché sur oz) change (A_x, A_y, A_z) en $(A_x, A_y, -A_z)$, élément par élément. Si le scalaire $T^{(k)} \left(\begin{matrix} n, n' \\ j, j' \\ m, m' \end{matrix} \right)$ change de signe dans cette opération, il change également de signe lorsqu'on remplace (S_x, S_y, S_z) par $(S_x, S_y, -S_z)$. S'il reste immuable dans la première opération, il reste inchangé dans la seconde. Nous pourrions ainsi étudier le caractère de symétrie d'un produit cyclique partiel en étudiant ses variations de signe dans les mirages des vecteurs, les matrices vecteurs restant

inaltérées, pourvu que ces matrices-vecteurs aient le caractère électrique.

*
* *

Suivons alors la voie indiquée B. J. § 30.

Nous désignerons par A_q ($q = x, y, z$) les composantes de la matrice-vecteur $\vec{A}$. Nous poserons :

$$K^{(r)} \left(\begin{matrix} n_1, n_2, \dots, n_r \\ j_1, j_2, \dots, j_r \\ q_1, q_2, \dots, q_r \end{matrix} \right) = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_r} A_{q_1}^{(1)} \left(\begin{matrix} n_2, n_1 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{matrix} \right) A_{q_2}^{(2)} \left(\begin{matrix} n_2, n_3 \\ j_2, j_3 \\ m_2, m_3 \end{matrix} \right) \dots A_{q_r}^{(r)} \left(\begin{matrix} n_r, n_1 \\ j_r, j_1 \\ m_r, m_1 \end{matrix} \right). \quad (22)$$

Faisons, dans (20), tous les vecteurs $\vec{A}$ égaux à $\vec{A}$.

Pour $r = 1$, nous obtenons l'invariance de $\sum_m (\vec{A} \cdot \vec{S}) \left(\begin{matrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{matrix} \right)$.

Si l'on choisit successivement, pour $\vec{S}$, les deux vecteurs ($S_x = 1, S_y = 0, S_z = 0$), ($S_x = -1, S_y = 0, S_z = 0$), on obtient :

$$\sum_m A_x \left(\begin{matrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{matrix} \right) = 0.$$

Nous aurons de même :

$$\sum_m A_y \left(\begin{matrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{matrix} \right) = 0.$$

$$\sum_m A_z \left(\begin{matrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{matrix} \right) = 0.$$

Pour $r = 2$, il vient :

$$\sum_{m_1, m_2} (\vec{A} \cdot \vec{S}^{(1)}) \left(\begin{matrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{matrix} \right) (\vec{A} \cdot \vec{S}^{(2)}) \left(\begin{matrix} n_2, n_1 \\ j_2, j_1 \\ m_2, m_1 \end{matrix} \right) = \text{invariant}.$$

Prenons, pour $\vec{S}$ et $\vec{S}$, deux vecteurs unitaires égaux, cou-

chés successivement suivant ox , puis suivant oy , puis suivant oz . Nous obtenons :

$$\begin{aligned} \sum_{m_1, m_2} A_x \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) A_x \left(\begin{smallmatrix} n_2, n_1 \\ j_2, j_1 \\ m_2, m_1 \end{smallmatrix} \right) &= \sum_{m_1, m_2} A_y \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) A_y \left(\begin{smallmatrix} n_2, n_1 \\ j_2, j_1 \\ m_2, m_1 \end{smallmatrix} \right) \\ &= \sum_{m_1, m_2} A_z \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) A_z \left(\begin{smallmatrix} n_2, n_1 \\ j_2, j_1 \\ m_2, m_1 \end{smallmatrix} \right). \end{aligned}$$

Si $\vec{A}$ est hermitienne, il vient :

$$\begin{aligned} \sum_{m_1, m_2} \left| A_x \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) \right|^2 &= \sum_{m_1, m_2} \left| A_y \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) \right|^2 = \sum_{m_1, m_2} \left| A_z \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) \right|^2 \\ &= \frac{1}{3} \sum_{m_1, m_2} \left| A \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) \right|^2. \end{aligned}$$

Si l'on prend $\vec{S}_{(1)}$ suivant ox , $\vec{S}_{(2)}$ suivant oy , puis qu'on fasse tourner ces vecteurs de π par rapport à ox , cette opération et celles que l'on obtient par permutation du rôle des axes donnent :

$$\begin{aligned} \sum_{m_1, m_2} A_x \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) A_y \left(\begin{smallmatrix} n_2, n_1 \\ j_2, j_1 \\ m_2, m_1 \end{smallmatrix} \right) &= \sum_{m_1, m_2} A_y \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) A_z \left(\begin{smallmatrix} n_2, n_1 \\ j_2, j_1 \\ m_2, m_1 \end{smallmatrix} \right) \\ &= \sum_{m_1, m_2} A_z \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) A_x \left(\begin{smallmatrix} n_2, n_1 \\ j_2, j_1 \\ m_2, m_1 \end{smallmatrix} \right) = 0. \end{aligned}$$

Ces équations conduisent aux lois d'intensité dans l'effet Zeeman (B. J. § 31) et aux théorèmes de « stabilité spectroscopique ». Elles ne font appel ni au mirage ni à l'autocommutabilité. Elles valent donc pour le moment de quantité de mouvement aussi bien que pour le moment électrique.

Il ne va plus en être de même pour les puissances supérieures.

*
* *

Supposons maintenant, plus généralement, que r soit impair. Posons $r = 2\rho + 1$. Notre invariant

$$\sum_{m_1, m_2, \dots, m_{2\rho+1}} \Gamma \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2, \dots, n_{2\rho+1} \\ j_1, j_2, \dots, j_{2\rho+1} \\ m_1, m_2, \dots, m_{2\rho+1} \end{smallmatrix} \right)$$

est une somme de termes de la forme (22). Si l'on change le sens positif *des trois* axes (mirage suivi d'une rotation), on change le signe de *tous* les termes de l'invariant. Cet invariant est donc nul.

..

Supposons enfin que r soit pair. Posons $r = 2\rho$.

Prenons ξ vecteurs unitaires couchés sur ox , η vecteurs unitaires couchés sur oy , ζ vecteurs unitaires couchés sur oz ($\xi + \eta + \zeta = 2\rho$). L'invariant se réduit à un monome K (voir 22). Si l'un des trois nombres ξ , η , ζ est impair, le monome K change de signe lorsqu'on change de sens le vecteur correspondant sans toucher aux deux autres. L'invariant est donc nul.

Seuls sont donc différents de zéro les monomes K dans lesquels les trois nombres ξ , η , ζ sont pairs.

..

Notre souci, maintenant, sera de chercher les relations mutuelles entre les diverses formes possibles pour K , sachant que $\overline{P^{2\rho}} = (\overline{A_x^2} + \overline{A_y^2} + \overline{A_z^2})^\rho$ pourra s'exprimer en fonction de $\overline{A_z^{2\rho}}$ si nous connaissons le rapport entre ces monomes K et celui pour lequel on a :

$$q_1 = q_2 = q_3 = \dots = q_r = z.$$

Nous procéderons de la façon suivante.

Prenons égaux tous les vecteurs unitaires. Soient α , β , γ leurs composantes. Pour simplifier l'écriture, supprimons les indices n_k , j_k , m_k , toujours sous-entendus, ainsi que la sommation par rapport aux indices m_k . Toujours dans le but de simplifier l'écriture, remplaçons A_x par X , A_y par Y , A_z par Z ; cette substitution est d'autant mieux admissible

que les conséquences par nous cherchées vont s'appliquer à la matrice moment électrique.

Notre invariant (21) s'écrit :

$$(\alpha X + \beta Y + \gamma Z)^{(2\rho)}$$

(produit de 2ρ facteurs de la forme $\alpha X + \beta Y + \gamma Z$, mais ne jouant pas sur les mêmes éléments de matrice, et sommation des produits qui ne diffèrent que par les indices m).

Nous aurons, en développant :

$$(23) \left\{ \begin{array}{l} (\alpha X + \beta Y + \gamma Z)^{(2\rho)} \\ \\ = \sum_{pq} \boxed{X^{2p} Y^{2q} Z^{2(\rho-p-q)}} \\ \\ \alpha^{2p} \beta^{2q} (1 - \alpha^2 - \beta^2)^{\rho-p-q}. \end{array} \right.$$

Le symbole d'encadrement que nous introduisons ici est un symbole de symétrisation. Il signifie que nous devons écrire, *dans tous les ordres possibles*, les $2p$ facteurs X , les $2q$ facteurs Y et les $2(\rho - p - q)$ facteurs Z , et faire la somme des $\frac{(2\rho)!}{(2p)!(2q)!(2(\rho - p - q))!}$ monomes ainsi obtenus (Notons, une fois de plus, que chaque facteur doit ensuite recevoir un double jeu d'indices n, j, m défini par sa place dans le monome et que l'on doit enfin sommer par rapport à tous les indices m). Nous n'avons écrit que les rectangles de puissances paires $2p$ et $2q$, car les autres rectangles sont nuls.

En regard de cette formule (42), plaçons l'identité :

$$(24) \left\{ \begin{array}{l} \lambda = \lambda[(\alpha^2 + \beta^2) + (1 - \alpha^2 - \beta^2)]^\rho \\ \\ = \lambda \sum_{pq} \frac{\rho!}{p! q! (\rho - p - q)!} \alpha^{2p} \beta^{2q} (1 - \alpha^2 - \beta^2)^{\rho-p-q}. \end{array} \right.$$

Retranchons (24) et (23). Il vient :

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} & (\alpha X + \beta Y + \gamma) \overset{(2\rho)}{\circ} - \lambda \\ & = \sum_{pq} \left\{ \boxed{X^{2p} Y^{2q} Z^{2(r-p-q)}} - \lambda \frac{\rho!}{p! q! (\rho-p-q)!} \right\} \\ & \qquad \qquad \qquad \alpha 2p \beta 2q (1 - \alpha_2 - \alpha \beta)^{\rho-p-q}. \end{aligned} \right.$$

Les deux membres de (25) sont invariants par rapport à α et β .

Pour $\alpha = \beta = 0$, nous obtenons $Z^{\overset{(2\rho)}{\circ}} - \lambda$. Si donc nous remplaçons λ par $Z^{\overset{(2\rho)}{\circ}}$, les deux membres de (25) sont identiquement nuls en α et β , variables indépendantes. Posons :

$$\boxed{X^{2p} Y^{2q} Z^{2(\rho-p-q)}} - \frac{\rho!}{p! q! (\rho-p-q)!} Z^{\overset{(2\rho)}{\circ}} = \mu_{(pq)}$$

(25) s'écrit :

$$\sum_{pq} \mu_{(p,q)} \alpha^{2p} \beta^{2q} (1 - \alpha - \beta)^{\gamma-p-p} \equiv 0.$$

Cette identité entraîne la nullité de $\mu_{(p,q)}$. On a en effet :

$$\begin{aligned} & \sum_{p_1=0}^{\rho} \sum_{q_1=0}^{\rho} \sum_{p'=0}^{p_1} \sum_{q'=0}^{q_1} (-1)^{p'+q'} \mu_{(p_1-p', q_1-q')} \frac{(\rho-p_1-q_1+p'+q')!}{p'! q'! (\rho-p_1-q_1)!} \\ & \qquad \qquad \qquad \times \alpha^{2p_1} \beta^{2q_1} = 0. \end{aligned}$$

D'où séparément :

$$(26) \quad \sum_{p_1=0}^{\rho_1} \sum_{q_1=0}^{q_1} (-1)^{p'+q'} \mu_{(p_1-p', q_1-q')} \frac{(\rho-p_1-q_1+p'+q')!}{p'! q'! (\rho-p_1-q_1)!} = 0.$$

Si l'on fait $p_1 = q_1 = 0$, on obtient $\mu_{(0,0)} = 0$.

Pour $q_1 = 0$, si $\mu_{(p_1,0)}$ est nul jusqu'à p_1 , $\mu_{(p_1+1,0)}$ est nul. En effet, on a :

$$\sum_{p'=0}^{p_1} \mu_{(p_1-p',0)} \frac{(\rho-p_1+p')!}{p'! (\rho-p_1)!} = 0.$$

Le premier membre est fonction linéaire et homogène de $\mu_{(0,0)}, \mu_{(1,0)}, \dots, \mu_{(p,0)}$ qui s'enrichit d'un terme chaque fois que p_1 augmente d'une unité.

De même, si $\mu_{(0,q_1)}$ est nul jusqu'à q_1 , $\mu_{(0,q_1+1)}$ est nul.

Enfin, si $\mu_{(p_1,q_1)}$ est nul de 0 à p_1 et de 0 à q_1 , $\mu_{(p_1,q_1+1)}$ et $\mu_{(p_1+1,q_1)}$ sont nuls; la raison en est que le premier membre de (26) est fonction linéaire et homogène des premiers μ qui s'enrichit d'un terme chaque fois que p_1 ou q_1 croissent d'une unité.

D'où le résultat suivant :

$$(27) \quad \boxed{X^{2p} Y^{2q} Z^{2(p-p-q)}} = \frac{\rho!}{p! q! (\rho-p-q)!} Z^{\binom{2\rho}{2}}.$$

Ainsi s'établit la relation cherchée entre nos divers symboles rectangles. Il reste à en déduire la relation entre $P^{\binom{2\rho}{2}}$ et $Z^{\binom{2\rho}{2}}$, c'est-à-dire le théorème de Niessen.

Mais nous avons, jusqu'ici, sous-entendu les indices qui forment la suite cyclique. Nous désignerons par :

$$\boxed{j \begin{matrix} n \\ X^{2p} Y^{2q} Z^{2(\rho-p-q)} \\ n \end{matrix}}$$

la somme des symboles rectangles de cette même nature qui correspondent à toutes les suites cycliques $(\begin{smallmatrix} n, n_2, n_3, \dots, n_r \\ j, j_2, j_3, \dots, j_r \end{smallmatrix})$, pour n et j donnés.

..

Nous aurons évidemment :

$$\begin{aligned} \sum_m (P^{2\rho}) \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix} &= \sum_m (P^2)^\rho \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix} = \sum_m (X^2 + Y^2 + Z^2)^\rho \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix} \\ &= \sum_{p,q} \boxed{j \begin{matrix} n \\ (X^2)^p (Y^2)^q (Z^2)^{\rho-p-q} \\ n \end{matrix}} \end{aligned}$$

S'il s'agit du moment électrique, *autocommutable*, les $\frac{\rho!}{p!q!(\rho-p-q)!}$ éléments permutés d'un élément donné sont égaux entre eux. Nous aurons donc :

$$\begin{aligned} & \sum_m (P^{2\rho}) \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix} \\ &= \sum_{p,q} \frac{\rho!}{p!q!(\rho-p-q)!} \sum_m \left((X^2)^p (Y^2)^q (Z^2)^{\rho-p-q} \right) \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix} \\ &= \sum_{p,q} \sum_m \frac{\rho!}{p!q!(\rho-p-q)!} (X^{2p} Y^{2q} Z^{2\rho-2p-2q}) \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Les $\frac{(2\rho)!}{(2p)!(2q)!(2\rho-2p-2q)!}$ éléments permutés d'un élément donné de la matrice $X^{2p} Y^{2q} Z^{2\rho-2p-2q}$ sont égaux entre eux. D'où :

$$\begin{aligned} & \sum_m (P^{2\rho}) \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix} \\ &= \sum_{p,q} \frac{\rho!}{p!q!(\rho-p-q)!} \frac{(2p)!(2q)!(2\rho-2p-2q)!}{(2\rho)!} \\ & \quad \int_j^n \boxed{X^{2p} Y^{2q} Z^{2\rho-2p-2q}}_j^n \\ &= \sum_{p,q} \left(\frac{\rho!}{p!q!(\rho-p-q)!} \right)^2 \frac{(2p)!(2q)!(2\rho-2p-2q)!}{(2\rho)!} \sum_m (Z^{2\rho}) \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Or, on a l'identité suivante :

$$\sum_{p,q} \left(\frac{\rho!}{p!q!(\rho-p-q)!} \right)^2 \frac{(2p)!(2q)!(2\rho-2p-2q)!}{(2\rho)!} = 2\rho + 1.$$

Cette identité s'obtient en partant de l'identité évidente.

$$(29) \left\{ \begin{aligned} 1 &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \varphi d\varphi \int_0^{2\pi} [\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \sin^2 \psi \\ &+ \sin^2 \varphi \cos^2 \psi]^p d\psi = \frac{1}{4\pi} \sum_{p,q} \frac{\rho!}{p!q!(\rho-p-q)!} \\ &\int_0^\pi \sin^{2\rho-2p+1} \varphi \cos^{2p} \varphi d\varphi \int_0^{2\pi} \sin^{2q} \psi \cos^{2\rho-2p-2q} \psi d\psi \end{aligned} \right.$$

et en calculant les deux intégrales suivant la méthode ordinaire.

D'où :

$$(30) \quad \sum_m (Z^{2\rho}) \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix} = \frac{1}{2\rho + 1} \sum_m (P^{2\rho}) \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix}.$$

C'est le théorème de Niessen.

Ce théorème est ainsi démontré *sans hypothèse restrictive* autre que celle relative à l'*autocommutabilité* : il est valable, en système isotrope, pour la somme, par rapport à m , des éléments diagonaux d'une matrice-vecteur auto-commutable (variable ou non). Il ne s'applique pas au moment de quantité de mouvement, qui, par définition, n'est pas autocommutable (il faut excepter le cas $\rho = 1$).

Sa validité s'étend à tout système β .

Par contre, pour les *applications*, il est nécessaire de transformer $(P^{2\rho}) \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix}$ en $\left[(P^2) \begin{pmatrix} n, n \\ j, j \\ m, m \end{pmatrix} \right]^\rho$, ce qui n'est possible que si P^2 est *diagonale en n* (*hypothèse du moment permanent*).

..

La matrice P qui s'est introduite ici est définie comme étant la racine carrée de P^2 . Il convient d'insister sur le caractère très spécial de cette matrice.

Trois notions se rattachent au symbole P .

1° La définition d'une matrice P telle que :

$$P^2 = X^2 + Y^2 + Z^2.$$

2° Une interprétation physique : intuitivement, nous cherchons à rattacher à P une sorte de notion de « moment intrinsèque ».

3° Un rôle utile dans les calculs physiques, du point de

vue spectral. L'énergie rayonnée sous la fréquence $V_{j,j',m,m'}^{n,n'}$ est, en effet, proportionnelle à :

$$\left(V_{j,j',m,m'}^{n,n'}\right)^4 \left\{ \left|X_{j,j',m,m'}^{n,n'}\right|^2 + \left|Y_{j,j',m,m'}^{n,n'}\right|^2 + \left|Z_{j,j',m,m'}^{n,n'}\right|^2 \right\}$$

c'est-à-dire, au facteur V^4 près, à la longueur du vecteur $\vec{P}_{j,j',m,m'}^{n,n'}$ dont les composantes sont $X_{j,j',m,m'}^{n,n'}$, $Y_{j,j',m,m'}^{n,n'}$, $Z_{j,j',m,m'}^{n,n'}$.

Considérons la *matrice-vecteur* $\vec{P}(X, Y, Z)$, et reportons-nous aux définitions de notre paragraphe (I,3).

Le troisième point de vue est lié à la notion de *carré partiel* $\vec{P} \cdot \vec{P} = \vec{P} \cdot \vec{P}^+$ (cette égalité résulte de ce que $\vec{P}$ est hermitienne). Elle définit une matrice $\underline{P^2}$.

Le *carré total* $\vec{P} \cdot \vec{P} = \vec{P} \cdot \vec{P}^+$ définit la matrice P^2 . On a $P^2 \neq \underline{P^2}$. Aux notions 1 et 3 ne se rattache donc pas la même matrice.

La deuxième notion est la plus délicate. Elle n'est certainement pas satisfaite par $\underline{P}$. Reportons-nous, en effet, à notre conception de $\vec{P}$, sous la forme d'un « buisson de vecteurs » $\vec{P} \left(\begin{smallmatrix} n,n \\ j,j \\ m,m \end{smallmatrix} \right)$. $\underline{P}$ représentera l'ensemble des longueurs de ces vecteurs individuels, *sans parvenir à tenir compte de leurs orientations mutuelles*. Celles-ci forment, pourtant, la condition essentielle du « buisson ».

Pour définir des moments intrinsèques, il faut donc revenir à P . Mais, en pratique, P ne pourra jamais nous rendre un service quelconque, à moins qu'il n'intervienne dans des formules où le carré P^2 est directement accessible. Ce n'est donc, à tout prendre, que par un *artifice* que le moment intrinsèque peut être dégagé : il ne peut l'être que par l'intermédiaire de P^2 .

On voit ainsi l'extrême difficulté qu'il y a à définir cette notion, pourtant essentielle par la suite, de *moment rigide*. Nous la précisons au § III, 4.

Par analogie, nous pouvons nous représenter l'édifice particulière comme un ellipsoïde en rotation (indice j) dans lequel des remaniements internes spontanés peuvent se produire (indice n). Un moment rigide sera l'analogue d'un ellipsoïde défini (sans remaniements internes, diagonalité en n), insensible à la centrifugation (indépendant de j). Nous pourrions donc parler d'un moment rigide si P^2 est diagonale en n et ne dépend pas de j . Sinon, nous ne pourrions plus rien dire.

Ce sont précisément les conditions pour que le théorème de Niessen, *généralement valable, soit utilisable*.

..

Peut-on étendre le théorème de Niessen aux scalaires individuels :

$$\sum_m Z \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m \end{smallmatrix} \right) Z \left(\begin{smallmatrix} n_2, n_3 \\ j_2, j_3 \\ m \end{smallmatrix} \right) \dots \dots Z \left(\begin{smallmatrix} n_p, n_1 \\ j_p, j_1 \\ m \end{smallmatrix} \right) ?$$

Une telle réussite simplifierait grandement l'étude de la polarisation.

On peut, à la vérité, poursuivre l'analyse que nous avons faite. On trouve, de la sorte, des relations entre des expressions, plus simples que nos symboles rectangles, qui substituent dans le monome

$$P_{q_1} \left(\begin{smallmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{smallmatrix} \right) P_{q_2} \left(\begin{smallmatrix} n_2, n_3 \\ j_2, j_3 \\ m_2, m_3 \end{smallmatrix} \right) \dots \dots P_{q_r} \left(\begin{smallmatrix} n_r, n_1 \\ j_r, j_1 \\ m_r, m_1 \end{smallmatrix} \right)$$

un facteur tel que X à chaque facteur Y (ou à chaque facteur Z) successivement (le facteur X prenant chaque fois les indices du facteur qu'il remplace) et en sommant sur les indices m seulement. Nous ne donnerons pas ces calculs qui sont assez longs. *Leur résultat principal est d'établir (27) indépendamment de la notion de mirage*. Des formes plus fines du théorème de Niessen pourraient peut-être

s'obtenir de cette façon. Mais l'utilité finale ne pourrait être atteinte que s'il y avait une relation entre

$$\sum_m Z \begin{pmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m \end{pmatrix} Z \begin{pmatrix} n_2, n_3 \\ j_2, j_3 \\ m \end{pmatrix} \text{ --- --- } Z \begin{pmatrix} n_3, n_r \\ j_3, j_r \\ m \end{pmatrix}$$

et l'expression correspondante de P

$$\sum_{m_1, m_2, m_r} P \begin{pmatrix} n_1, n_2 \\ j_1, j_2 \\ m_1, m_2 \end{pmatrix} P \begin{pmatrix} n_2, n_3 \\ j_2, j_3 \\ m_2, m_3 \end{pmatrix} \text{ --- --- } P \begin{pmatrix} n_r, n_1 \\ j_r, j_1 \\ m_r, m_1 \end{pmatrix}.$$

Or cette dernière expression n'a pas, en général, de sens PHYSIQUE nettement défini. Une telle tentative n'a donc aucun intérêt.

§ 3. La notion de « matrice-tenseur » et le « théorème de Niessen » en théorie des groupes. — Suivant la notion courante, nous dirons qu'un opérateur $\Theta_\rho^{(\omega)}$ est « tensoriel d'étage ω », relativement au groupe $\mathcal{G}$, lorsqu'il comporte $2\omega + 1$ composantes, repérées par l'indice ρ variant de $-\omega$ à $+\omega$, et que ces composantes subissent, du chef de $\mathcal{G}$, une transformation linéaire $\mathcal{D}_\rho^{(\omega)}(R)$, fonction de l'élément R du groupe $\mathcal{G}$, et dont le déterminant a pour module l'unité. Les $2\omega + 1$ nouveaux opérateurs

$$O_R^{-1} \Theta_\rho^{(\omega)} O_R$$

qui se substituent aux précédents sont tels que

$$(31) \quad O_R^{-1} \Theta_\rho^{(\omega)} O_R = \sum_{\sigma=-\omega}^{+\omega} D_{\rho, \sigma}^{(\omega)}(R) \Theta_\sigma^{(\omega)}$$

$D^{(\omega)}(R)$ est représentation unitaire de $\mathcal{G}$, à $2\omega + 1$ dimensions. Nous ne supposons pas irréductible cette représentation.

ω est un nombre entier ou demi-impair.

Une « matrice-tenseur » $T_{N,N',J,J',\mu,\mu',\rho}^{(\omega)}$, d'étage ω sera définie par un opérateur tensoriel de même étage. Nous aurons :

$$(32) \quad T_{N,N',J,J',\mu,\mu',\rho}^{(\omega)} = \left(\psi_{J,\mu}^N, \Theta_{\rho}^{(\omega)} \psi_{J',\mu'}^{N'} \right).$$

Les parenthèses désignent, selon l'usage courant, le produit scalaire, dans l'espace fonctionnel, du vecteur $\psi_{J,\mu}^N$ par le vecteur $\Theta_{\rho}^{(\omega)} \psi_{J',\mu'}^{N'}$, c'est-à-dire une intégrale multiple, invariante par rapport à l'opérateur O_R .

Les fonctions $\psi_{J,\mu}^N$ et $\psi_{J',\mu'}^{N'}$ ont les propriétés représentatives $D^{(J)}$ et $D^{(J')}$, en sorte que l'on a :

$$(33) \quad \begin{cases} O_R \psi_{J,\mu}^N O_R^{-1} = \sum_{\nu} D_{\nu,\mu}^{(J)} \psi_{J,\nu}^N, \\ O_R \psi_{J',\mu'}^{N'} O_R^{-1} = \sum_{\nu'} D_{\nu',\mu'}^{(J')} \psi_{J',\nu'}^{N'}. \end{cases}$$

D'autre part, si l'on multiplie (31) antérieurement par O_R , postérieurement par O_R^{-1} (cela du point de vue des opérateurs), puis (du point de vue matriciel) antérieurement par $D^{(\omega)\dagger} = D^{(\omega)-1}$, il vient :

$$(31') \quad O_R \Theta_{\rho}^{(\omega)} O_R^{-1} = \sum_{\sigma=-\omega}^{+\omega} D_{\sigma,\rho}^{*(\omega)} \Theta_{\sigma}^{(\omega)}.$$

Ecrivons alors l'identité

$$T_{N,N',J,J',\mu,\mu',\nu}^{(\omega)} = O_R T_{N,N',J,J',\mu,\mu',\nu}^{(\omega)} O_R^{-1},$$

en tenant compte de (31') et (33). Il vient :

$$T_{N,N'}^{(\omega)} = \left(O_R \psi_{J,J'}^N O_R^{-1}, O_R \Theta_{\rho}^{(\omega)} O_R^{-1} \cdot O_R \psi_{J,J'}^{N'} O_R^{-1} \right)_{\substack{\mu, \mu' \\ \nu}} \\ = \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \sum_{\sigma} D_{(\mathbf{R})}^{(J)} D_{(\mathbf{R})}^{(J')} D_{(\mathbf{R})}^{(\omega)*} \left(\psi_{\nu}^N, \Theta_{\sigma}^{(\omega)} \psi_{\nu'}^{N'} \right).$$

Nous aurons donc :

$$\sum_{\rho} D_{(\mathbf{R})}^{(\omega)} T_{N,N'}^{(\omega)} = \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \sum_{\sigma} \sum_{\rho} D_{(\mathbf{R})}^{(J)*} D_{(\mathbf{R})}^{(J')} D_{(\mathbf{R})}^{(\omega)*} D_{(\mathbf{R})}^{(\omega)} T_{N,N'}^{(\omega)}.$$

et, puisque nous avons supposé les représentations unitaires, il viendra :

$$(34) \quad \sum_{\rho} D_{\mathbf{x},\rho}^{(\omega)}(\mathbf{R}) T_{N,N'}^{(\omega)} = \sum_{\nu} \sum_{\nu'} D_{\nu,\mu}^{(J)*}(\mathbf{R}) D_{\nu',\mu'}^{(J')}(\mathbf{R}) T_{N,N'}^{(\omega)}.$$

Considérons alors les matrices suivantes :

$$(35) \quad A(\mathbf{R}) = \left(\left(A(\mathbf{R})_{J,J'}^{N,N'} \right) \right)_{m,m'} = \left(\left(D_{m,m'}^{(J)} \right) \right) \delta(N,N'),$$

$$(36) \quad T_{\mathbf{x}}^{\omega} = \left(\left(T_{\mathbf{x},J,J'}^{N,N'} \right) \right)_{\mu,\mu'} = \left(\left(\left(T_{N,N'}^{(\omega)} \right)_{J,J'} \right)_{\mu,\mu'} \right)_{\mathbf{x}}.$$

(34) pourra s'écrire :

$$(37) \quad \sum_{\rho} D_{\mathbf{x},\rho}^{(\omega)}(\mathbf{R}) T_{N,N'}^{(\omega)} = \left(A^{-1}(\mathbf{R}) T_{\mathbf{x}}^{\omega} A(\mathbf{R}) \right)_{N,N'}.$$

Il y a donc transformation tensorielle de chaque élément individuel de matrice lorsqu'on applique la transformation unitaire $A(\mathbf{R})$ à la matrice T_{ρ}^{ω} elle-même.

Notre précédente définition des « matrices-vecteurs » s'obtient en précisant que $\mathcal{G}$ est le groupe des rotations tridimensionnelles, que $\omega = 1$ donne un tenseur d'étagé 1, à trois composantes (vecteur), et que la représentation $D^{(\omega)}(\mathbf{R})$ est la représentation de degré 3 de ce groupe des rotations. Pour qu'elle se présente sous forme *unitaire*, il convient d'ailleurs de remplacer les composantes ordinaires X, Y, Z par :

$$\left| \begin{array}{ll} \frac{iX + Y}{\sqrt{2}} & \text{pour } \rho = -1 \\ Z & \text{pour } \rho = 0 \\ \frac{iX - Y}{\sqrt{2}} & \text{pour } \rho = +1. \end{array} \right.$$

..

Pour obtenir le théorème de Niessen, nous considérerons maintenant des tenseurs d'un autre type, analogue à celui qui se présente communément en relativité, et qui est obtenu par le *produit direct de vecteurs d'espace*, relevant du groupe des rotations tridimensionnelles.

Considérons, par exemple, l'expression suivante :

$$(38) \quad W_{k_1} Z_{k_1, k_2} W_{k_2} Z_{k_2, k_3} W_{k_3} Z_{k_3, k'_1}$$

où $W_{k_1}, W_{k_2}, W_{k_3}$ sont des nombres, indépendants du choix des axes d'espace (des scalaires, par conséquent), tandis que $Z_{k_1, k_2}, Z_{k_2, k_3}, Z_{k_3, k'_1}$ sont les trois composantes suivant l'axe oz de trois vecteurs d'espace :

$$\vec{P}_{k_1, k_2}, \vec{P}_{k_2, k_3}, \vec{P}_{k_3, k'_1}.$$

Notre expression sera la composante (0, 0, 0) d'un « tenseur d'ordre 3 », dont la composante — 1, 0, 1, par exemple, sera :

$$W_{k_1} \frac{iX_{k_1, k_2} + Y_{k_1, k_2}}{\sqrt{2}} W_{k_2} Z_{k_2, k_3} W_{k_3} \frac{iX_{k_3, k'_1} - Y_{k_3, k'_1}}{\sqrt{2}}.$$

Généralement, nous définirons comme *tenseur d'ordre* p un ensemble de 3^p nombres, dépendant de p indices $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p$, dont chacun peut prendre les trois valeurs $-1, 0, +1$. Une rotation d'axes transforme ces 3^p nombres selon une représentation réductible du groupe des rotations tridimensionnelles :

$$\Delta_{\mu, \mu'}^{(p)}$$

Les symboles $\bigcirc_{\mu}, \bigcirc_{\mu'}$ désignent respectivement une *répartition particulière* de nombres choisis égaux à $+1, 0$, ou -1 entre les p lettres $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p$ et les p lettres $\mu'_1, \mu'_2, \dots, \mu'_p$.

La représentation Δ est le produit direct de p représentations unitaires irréductibles de degré 3, toutes égales à $D^{(1)}$. Elle est elle-même unitaire, mais réductible.

Si nous passons maintenant aux composantes cartésiennes rectangulaires ordinaires, qui se transforment suivant la représentation banale D , irréductible de degré 3, mais *non unitaire*, nos conclusions à venir subsisteraient, pourvu qu'elles ne supposent pas Δ unitaire. C'est pourquoi, dans ce qui va suivre, nous ne tiendrons pas compte du fait que Δ est unitaire.

Par le moyen d'une transformation unitaire :

$$\Delta \rightarrow U\Delta U^{-1}$$

nous réduirons Δ à la *somme directe* des représentations $D^{(l)}$, unitaires irréductibles, où l varie de 0 à p . Dans cette décomposition, la représentation $D^{(l)}$ a la multiplicité h_l .

Il convient donc de noter :

$$U_{l, \alpha, \bar{\mu}; \bigcirc_{\mu}}$$

les éléments de la matrice U . $\bar{\mu}$ est un indice, variable *a priori* de $-l$ à $+l$, mais qui ne conduit à des éléments

différents de zéro ⁽¹⁾ que s'il est égal à la somme

$$\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_p.$$

Nous donnerons donc à ce symbole $\bar{\mu}$ le sens

$$\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_p,$$

précisant ainsi que l'indice intérieur à la sous-matrice (l, α) a la valeur *particulière* $\bar{\mu}$.

α , qui varie de 1 à h_l , distingue les h_l répliques de la représentation $D^{(l)}$.

Soit $V_{\bar{\mu}}$ le tenseur produit direct. Posons :

$$(39) \quad T_{\bar{\mu}}^{(l)\alpha} = \sum_{\bar{\mu}}^{(l)} U_{l, \alpha, \bar{\mu}} V_{\bar{\mu}}$$

où le symbole $\sum_{\bar{\mu}}^{(l)}$ signifie la somme effectuée pour tous les

indices $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p$, avec cette restriction que leur somme reste égale à $\bar{\mu}$.

Pour $\bar{\mu}$ variant de $-l$ à $+l$, $T_{\bar{\mu}}^{(l)\alpha}$ fournit un ensemble de $2l + 1$ nombres, se transformant suivant la représentation $D^{(l)}$, et qui forment un tenseur irréductible d'étage l .

$$(40) \quad T_{\mathbf{x}}'^{(l)\alpha} = \sum_{\mathbf{x}'} D_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'}^{(l)} T_{\mathbf{x}'}^{(l)\alpha}$$

tandis que :

$$(41) \quad V_{\bar{\mu}}' = \sum_{\bar{\mu}'} \Delta_{\bar{\mu}, \bar{\mu}'}^{(p)} V_{\bar{\mu}'}$$

En réciproque de (39) nous aurons :

$$(42) \quad V_{\bar{\mu}} = \sum_{l, \alpha} U_{l, \alpha, \bar{\mu}}^{-1} T_{\bar{\mu}}^{(l)\alpha}.$$

⁽¹⁾ Cf. WIGNER, *loc. cit.*, p. 202-203. Vraie pour le produit direct de deux représentations $D^{(l)} \times D^{(l')}$ de degrés arbitraires, notre affirmation s'étend au produit direct d'un nombre arbitraire de représentations.

Il viendra donc :

$$\sum_{(\mu')} \Delta_{(\mu, \mu')}^{(p)} V_{(\mu')} = \sum_{(\mu')} \Delta_{(\mu, \mu')}^{(p)} \sum_{l, \alpha} U_{(\mu')}^{-1}; l, \alpha, \bar{\mu} T_{\bar{\mu}}^{(l)\alpha}.$$

Or, d'après la définition — même de U, nous avons :

$$\Delta = U^{-1}DU$$

ou :

$$\Delta_{(\mu, \mu')}^{(p)} = \sum_{l', \alpha'} U_{(\mu)}^{-1}; l', \alpha', \bar{\mu} U_{l', \alpha', \bar{\mu}'; (\mu')} D_{\bar{\mu}, \bar{\mu}'}^{(l)}.$$

D'où :

$$(43) \left\{ \begin{aligned} & \sum_{(\mu')} \Delta_{(\mu, \mu')}^{(p)} V_{(\mu')} \\ &= \sum_{(\mu')} \sum_{l, \alpha} \sum_{l', \alpha'} U_{(\mu)}^{-1}; l', \alpha', \bar{\mu} U_{l', \alpha', \bar{\mu}'; (\mu')} U_{(\mu')}^{-1}; l, \alpha, \bar{\mu} D_{\bar{\mu}, \bar{\mu}'}^{(l')} T_{\bar{\mu}'}^{(l)\alpha} \end{aligned} \right.$$

Dans (43), nous pouvons décomposer $\sum_{(\mu')}$ en $\sum_{(\mu')} \sum_{(\bar{\mu}')}^{(\mu')}$ et

sommer selon le second signe. Cette somme partielle, portant sur le 2^e et le 3^e facteurs, donne :

$$(44) \left\{ \begin{aligned} & \sum_{(\mu')} \Delta_{(\mu, \mu')}^{(p)} V_{(\mu')} \\ &= \sum_{\bar{\mu}'} \sum_{l, \alpha} \sum_{l', \alpha'} U_{(\mu)}^{-1}; l', \alpha', \bar{\mu} \delta(l, l') \delta(\alpha, \alpha') D_{\bar{\mu}, \bar{\mu}'}^{(l')} T_{\bar{\mu}'}^{(l)\alpha} \\ &= \sum_{\bar{\mu}'} \sum_{l, \alpha} U_{(\mu)}^{-1}; l, \alpha, \bar{\mu} D_{\bar{\mu}, \bar{\mu}'}^{(l)} T_{\bar{\mu}'}^{(l)\alpha}. \end{aligned} \right.$$

C'est de cette relation (44) que va résulter le théorème de *Niessen*.

Posons :

$$(45) \quad \mathfrak{N} V_{(\mu)} = \frac{\int_V V_{(\mu)}(\mathbf{R}) g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}$$

Les intégrales sont étendues à tout le groupe continu des rotations. $g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}$ est l'élément de volume du groupe, au sens de Weyl (45) représente donc la « moyenne continue » de $V_{(\mu)}$ le long du groupe. Il vient :

$$(46) \quad \mathfrak{N} V_{(\mu)} = \frac{\int \sum_{(\mu')} \Delta_{(\mu), (\mu')}^{(\mu)} V_{(\mu')}(\mathbf{R}) g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}$$

Utilisons la formule (44). Nous aurons :

$$(47) \quad \mathfrak{N} V_{(\mu)} = \sum_{l, \alpha} U_{(\mu), \mu}^{-l, \alpha} \mathfrak{N} T_{\mu}^{(l)\alpha}$$

avec :

$$(48) \quad \mathfrak{N} T_{\mu}^{(l)\alpha} = \frac{\int \sum_x D_{(\mu), x}^{(l)}(\mathbf{R}) T_x^{(l)\alpha} g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}$$

ou, d'après (40) :

$$(48') \quad \mathfrak{N} T_{\mu}^{(l)\alpha} = \frac{\int T_{\mu}^{(l)\alpha}(\mathbf{R}) g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}$$

Notre objet est de transformer ces « moyennes continues » en « moyennes quantiques », discontinues.

..

Si, dans les expressions telles que (38), nous sommions pour tous les indices $k_2, k_3, \dots$ autres que l'indice d'entrée k_1 et l'indice de sortie k'_1 , cette expression, tout en conservant son sens de tenseur d'ordre p obtenu par une composition de p vecteurs (matriciels, et non plus numériques), relève maintenant d'un opérateur tensoriel du même type et se décompose en tenseurs irréductibles $T^{(l)\alpha}$ relevant, à leur tour, d'un

opérateur tensoriel, irréductible, d'étage l . Il convient alors d'introduire les nombres quantiques d'entrée et de sortie qui définissent nos tenseurs et permettent de les écrire sous la forme :

$$\underset{\substack{J, J' \\ m, m' \\ \mu}}{V}^{N, N'} \quad , \quad \underset{\substack{J, J' \\ m, m' \\ \mu}}{T}^{(l)\alpha, N, N'}$$

avec :

$$(49) \quad \underset{\mu}{T}^{(l)\alpha, N, N'}_{J, J', m, m'} = \left(\underset{m}{\psi}^N_J, \underset{\mu}{\Theta}^{(l)\alpha} \underset{m'}{\psi}^{N'}_{J'} \right)$$

$\underset{\mu}{\Theta}^{(l)\alpha}$ est l'opérateur tensoriel irréductible qui définit le tenseur irréductible T .

Les fonctions $\underset{m}{\psi}^N_J, \underset{m'}{\psi}^{N'}_{J'}$ ont les propriétés représentatives $D^{(J)}$ et $D^{(J')}$.

L'équation (48') donne donc :

$$(50) \quad \underset{\substack{J, J' \\ m, m' \\ \mu}}{\Re T}^{(l)\alpha, N, N'} = \frac{\int \underset{\substack{J, J' \\ m, m' \\ \alpha}}{T}^{(l)\alpha, N, N'}(\mathbf{R}) g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}$$

Si nous introduisons les propriétés représentatives des deux fonctions d'onde dans (49), il vient :

$$(51) \quad \underset{\substack{J, J' \\ m, m' \\ \mu}}{T}^{(l)\alpha, N, N'}(\mathbf{R}) = \sum_{\nu, \nu'} D_{\nu, m}^{*(J)} D_{\nu', m'}^{(J')} \underset{\substack{J, J' \\ \nu, \nu' \\ \mu}}{T}^{(l)\alpha, N, N'}(\mathbf{R})$$

La comparaison de (50) et (51) donne :

$$(52) \quad \underset{\substack{J, J' \\ m, m' \\ \mu}}{\Re T}^{(l)\alpha, N, N'} = \sum_{\nu, \nu'} \underset{\substack{J, J' \\ \nu, \nu' \\ \mu}}{T}^{(l)\alpha, N, N'} \frac{\int D_{\nu, m}^{*(J)} D_{\nu', m'}^{(J')} g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}.$$

Faisons état de la règle bien connue qui donne le résultat d'une telle sommation étendue à tous les éléments du groupe il vient :

$$(53) \quad \mathfrak{N} T_{\substack{N,N' \\ J,J' \\ m,m' \\ \mu}}^{(l)\alpha} = \sum_{\nu} \sum_{\nu'} T_{\substack{N,N' \\ J,J' \\ \nu,\nu' \\ \mu}}^{(l)\alpha} \frac{\delta(J,J')\delta(\nu,\nu')\delta(m,m')}{2J+1} \\ = \delta(J,J')\delta(m,m') \frac{1}{2J+1} \sum_{\nu} T_{\substack{N,N' \\ J,J \\ \nu,\nu \\ \mu}}^{(l)\alpha}.$$

Revenant alors à (47), nous obtenons :

$$\mathfrak{N} V_{\substack{N,N' \\ J,J' \\ m,m' \\ \textcircled{\mu}}}^{N,N'} = \delta(J,J')\delta(m,m') \frac{1}{2J+1} \sum_{l,\alpha} U_{l,\alpha}^{-1} \textcircled{\mu}; l, \alpha, \mu \sum_{\nu} T_{\substack{N,N' \\ J,J \\ \nu,\nu \\ \mu}}^{(l)\alpha}$$

et, d'après (42) :

$$(54) \quad \mathfrak{N} V_{\substack{N,N' \\ J,J' \\ m,m' \\ \textcircled{\mu}}}^{N,N'} = \delta(J,J')\delta(m,m') \frac{1}{2J+1} \sum_{\nu} V_{\substack{J,J \\ \nu,\nu \\ \mu}}^{N,N'}.$$

Posons :

$$(55) \quad \mathfrak{V}_{\substack{J,J \\ \nu,\nu \\ \textcircled{\mu}}}^{N,N'} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\nu} V_{\substack{J,J \\ \nu,\nu \\ \textcircled{\mu}}}^{N,N'}.$$

Cette quantité (55) est la « moyenne quantique », moyenne discontinue prise sur le quantum magnétique ν .

On a donc :

$$(56) \quad \mathfrak{N} V_{\substack{N,N' \\ J,J' \\ m,m' \\ \textcircled{\mu}}}^{N,N'} = \delta(J,J')\delta(m,m') \mathfrak{V}_{\substack{J,J \\ \nu,\nu \\ \textcircled{\mu}}}^{N,N'}$$

Cette relation marque, en particulier, l'indépendance de la moyenne continue par rapport à l'indice particulier m dont on est parti. Nous avons là une *généralisation du théorème de Niessen*, puisque les indices N et N' n'ont pas besoin d'être égaux.

Mais ce théorème n'est pas encore mis dans sa forme usuelle.

..

Pour préciser le sens de cette moyenne continue $\mathfrak{N} V$, il faut connaître le « volume de groupe » $g(R)dR$.

Soient (φ, θ, ψ) les angles d'Euler, c'est-à-dire, dans l'ordre : rotation oz , rotation ox' , rotation oz' .

L'élément R du groupe défini par (φ, θ, ψ) peut être noté (μ, ν, δ) , en désignant par δ l'angle de la rotation unique, effectuée autour d'une direction définie par sa longitude μ et par sa latitude ν .

Dans cette dernière notation, on a :

$$g(R)dR = \cos \nu (1 - \cos \delta) d\mu d\nu d\delta.$$

(La méthode qui permet ce calcul est indiquée Wigner, *loc. cit.*, p. 162).

Suivant que l'on adopte les notations (μ, ν, δ) ou (φ, θ, ψ) , on aura donc :

$$(57) \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{N} V_{\substack{J, J' \\ m, m'}}^{N, N'} = \frac{1}{4\pi^2} \int_{\mu=0}^{2\pi} \int_{\nu=-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\delta=0}^{\pi} V_{\substack{J, J' \\ m, m'}}^{N, N'}(\mu, \nu, \delta) \cos \nu (1 - \cos \delta) d\mu d\nu d\delta \\ \\ \mathfrak{N} V_{\substack{J, J' \\ m, m'}}^{N, N'} = \frac{1}{4\pi^2} \int_{\varphi=0}^{\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} V_{\substack{J, J' \\ m, m'}}^{N, N'}(\varphi, \theta, \psi) \sin \theta d\varphi d\theta d\psi. \end{array} \right.$$

Si l'on pose $\bigcirc^{\mu} = 0, 0, 0, \dots, 0$ et que, par suite on examine la moyenne d'une expression ayant la forme schématique

$$Z_1 Z_2 Z_3 \dots Z_p$$

c'est-à-dire une expression ayant les mêmes lois de transformation que le produit des p composantes Z de p vecteurs $\vec{P}_1, \vec{P}_2, \dots, \vec{P}_p$ et si, en outre, on suppose ces p vecteurs équipollents et initialement orientés suivant oz , on aura :

$$\begin{aligned} \mathfrak{M} V &= \frac{1}{4\pi^2} P_1 P_2 \dots P_p \int_{\varphi=0}^{\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} \cos^p \theta \sin \theta d\varphi d\theta d\psi \\ &= \frac{1}{2} P_1 P_2 \dots P_p \int_{\theta=0}^{\pi} \cos^p \theta \sin \theta d\theta. \end{aligned}$$

C'est l'expression que l'on obtiendrait en supposant des axes fixes, mais la direction commune des vecteurs distribuée au hasard, avec la même probabilité suivant toutes les directions d'espace, et en prenant la moyenne du produit des p composantes oz de ces vecteurs ainsi disséminés.

Mais il est visible que ceci n'est qu'un cas très spécial, et qu'en règle générale notre moyenne spatiale est celle que l'on aurait à prendre, non pas à partir d'une droite choisie au hasard, mais à partir d'un buisson de droites dont les orientations mutuelles sont fixes, bien qu'arbitraires. C'est là que réside la difficulté.

Soient $(x_i y_i z_i) = \begin{pmatrix} (i) \\ \xi_1, \xi_2, \xi_3 \end{pmatrix}$ les coordonnées initiales du vecteur de numéro i . Elles deviendront, après rotation

$$(x'_i y'_i z'_i) = \begin{pmatrix} (i) \\ \xi'_1, \xi'_2, \xi'_3 \end{pmatrix}$$

et nous aurons :

$$\begin{aligned} \xi'_k &= \sum_l D_{kl} \xi_l \\ (58) \quad \mathfrak{M}(z_1 z_2 \dots z_p) &= \sum_{q,r} A_{q,r} \boxed{x^q y^r z^{p-q-r}}. \end{aligned}$$

Dans cette expression (58) reparait le symbole rectangle qui désigne encore la somme des expressions $\xi_{\alpha_1}^{(1)} \xi_{\alpha_2}^{(2)} \dots \xi_{\alpha_p}^{(p)}$ pour lesquelles q nombres α_i sont égaux à 1, r égaux à 2 et $(p - q - r)$ égaux à 3 (c'est-à-dire q facteurs x , r facteurs y $(p - q - r)$ facteurs z) (La sommation sur les indices m est seulement supprimée dans ce cas).

Quant au facteur $A_{q,r}$, il désigne la moyenne de la quantité $D_{31}^q D_{32}^r D_{33}^{p-q-r}$. Le calcul n'offre pas de difficulté spéciale. On trouve :

$$A_{q,r} = \begin{cases} \frac{1}{p+1} \frac{\left(\frac{p}{2}, \frac{q}{2}, \frac{r}{2} \right)}{\binom{p}{q,r}} & \text{si } p, q, r \text{ sont tous les trois pairs.} \\ 0 & \text{dans le cas contraire.} \end{cases}$$

Le crochet $\binom{p}{q,r}$ a son sens habituel :

$$\frac{p!}{q! r! (p - q - r)!}.$$

Si, maintenant, nous considérons des facteurs $\xi_{\alpha}^{(i)}$ qui ont un sens d'opérateur au total, c'est-à-dire si le produit particulier $\xi_{\alpha_1}^{(1)} \xi_{\alpha_2}^{(2)} \dots \xi_{\alpha_p}^{(p)}$ est un produit matriciel, et si, en outre, les matrices $\xi_{\alpha_i}^{(i)}$ sont commutables entre elles, nous retrouvons la forme usuelle du théorème de Niessen, par la substitution au symbole rectangle de sa valeur :

$$\binom{p}{q,r} x^q y^r z^{p-q-r}.$$

(58) devient (pour p pair) :

$$\mathfrak{M}(z^{2p}) = \frac{1}{2p+1} \sum_{q,r} \binom{p}{q,r} x^{2q} y^{2r} z^{2p-2q-2r}$$

et, dans cette hypothèse d'autocommutabilité, ce développement est identique à celui de :

$$\frac{1}{2p+1} (x^2 + y^2 + z^2)^p.$$

Pour p impair, la moyenne est nulle.

*
* *

Une remarque pour clore cette étude.

La mécanique quantique, comme nous l'avons vu, crée une moyenne discontinue, qui reste, en tous les cas, celle-là même que donnerait une mécanique continue. Mais *la notion même de moyenne continue* se complique de façon telle qu'il faut une hypothèse simplificatrice pour en dégager la moyenne classique : cette hypothèse est l'autocommutabilité.

CHAPITRE III

Polarisation électrique.

§ 1. **Position du problème.** — Suivant en cela les habitudes acquises, nous prendrons pour mesure de la polarisation (rapportée à une particule) l'expression

$$(1) \quad \chi = \frac{\sum_n Z_{n,n} e^{-\frac{W_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{W_n}{kT}}}.$$

$Z_{n,n}$ désigne l'élément diagonal de la matrice Z , qui représente la projection du moment électrique dans la direction du champ. — W_n est le terme spectral correspondant à l'état n .

Les matrices Z et W désignent le moment et l'énergie dans le champ F .

La matrice W_n est diagonale. L'expression $\sum_n e^{-\frac{W_n}{kT}}$ est

donc la trace $\text{tr} e^{-\frac{W}{kT}}$ de la matrice $e^{-\frac{W}{kT}}$. Cette matrice est, en effet, diagonale en même temps que W et son élément

$((n,n))$ n'est autre que $e^{-\frac{W_n}{kT}}$.

$Z_{n,n} e^{-\frac{W_n}{kT}}$ est l'élément $((n,n))$ de la matrice $Z e^{-\frac{W}{kT}}$, puisque la seconde matrice de ce produit est diagonale. Le

numérateur (1) est donc la trace $\overline{Ze^{-\frac{W}{kT}}}$ de la matrice $Ze^{-\frac{W}{kT}}$.

D'où :

$$(1') \quad \chi = \frac{\overline{Ze^{-\frac{W}{kT}}}}{\overline{e^{-\frac{W}{kT}}}}.$$

L'invariance des traces dans les transformations matricielles nous permet d'écrire, en place de (1') .

$$\chi = \frac{\overline{\hat{Z}e^{-\frac{\hat{W} - F\hat{Z}}{kT}}}}{\overline{e^{-\frac{\hat{W} - F\hat{Z}}{kT}}}}.$$

F désigne le champ. $\hat{W}$ et $\hat{Z}$ désignent respectivement l'« énergie au repos » (c'est-à-dire la matrice diagonale qui représente l'énergie quand le champ est nul) et le « moment au repos suivant le champ F » (c'est-à-dire la composante du moment dans la direction du champ supposé infiniment petit.

Posons enfin, pour simplifier l'écriture :

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{\hat{Z}}{kT} = C, \\ \frac{\hat{W}}{kT} = V. \end{cases}$$

Il vient :

$$(3) \quad \chi = kT \frac{\overline{Ce^{FC - V}}}{\overline{e^{FC - V}}}.$$

Nous aurons, après développement des exponentielles ⁽¹⁾ :

$$(4) \left\{ \begin{aligned} Ce^{FC-V} &= Ce^{-V} + FC \left[\frac{C}{1!} - \frac{CV}{2!} + \frac{CV^2}{3!} + \dots \right] \\ &+ F^2 C \left[\frac{C^2}{2!} - \frac{C^2 V}{3!} + \frac{C^2 V^2}{4!} - \dots \right] + \dots \\ e^{FC-V} &= e^{-V} + F \left[\frac{C}{1!} - \frac{CV}{2!} + \frac{CV^2}{3!} + \dots \right] \\ &+ F^2 \left[\frac{C^2}{2!} - \frac{C^2 V}{3!} + \frac{C^2 V^2}{4!} - \dots \right] + \dots \end{aligned} \right.$$

C'est-à-dire :

$$(4a) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{Ce^{FC-V}} &= \sum_{r=0}^{\infty} \overline{A}^{(r)} F^r, \\ \overline{e^{FC-V}} &= \sum_{r=0}^{\infty} \overline{B}^{(r)} F^r, \end{aligned} \right.$$

avec

$$(4b) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{A}^{(r-1)} &= \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{(r+s-1)!} C \left[\overline{C^{r-1} V^s} \right], \\ \overline{B}^{(r)} &= \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{(r+s)!} \left[\overline{C^r V^s} \right], \end{aligned} \right.$$

et

$$(4c) \quad \frac{1}{kT} \chi = \frac{\sum_{r=0}^{\infty} \overline{A}^{(r)} F^r}{\sum_{r=0}^{\infty} \overline{B}^{(r)} F^r}.$$

(1) Rappelons la signification du symbole $\left[\overline{C^r V^s} \right]$. Il désigne la somme des $\binom{r+s}{r}$ matrices que l'on obtient en faisant le produit de $r+s$ matrices, dont r , prises au hasard, sont égales à C et dont les s autres sont égales à V . On aura, par exemple :

$$\left[\overline{C^2 V^2} \right] = C^2 V^2 + CVCV + VC^2 V + CV^2 C + VCVC + V^2 C^2.$$

La grande difficulté du problème tient dans la non-commutabilité des matrices C et V.

Si l'on pouvait négliger tous les termes de « haute-fréquence » (pour parler comme Van Vleck), c'est-à-dire tous ceux qui n'ont pas même quantum total n et même quantum azimutal l que le niveau fondamental ; si, en outre, les termes « basse fréquence » (notés par le quantum interne j) se réduisaient à un seul, $2j + 1$ fois dégénéré (à cause du quantum magnétique m), la commutabilité « pratique » de C et V serait alors réalisée. On aurait :

$$\boxed{CrVs} = \binom{r+s}{r} CrVs$$

$$\left| \begin{array}{l} A^{(r-1)} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{(r-1)!s!} \overline{\overline{CrVs}} \\ B^{(r)} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{r!s!} \overline{\overline{CrVs}} \end{array} \right.$$

Comme V se réduit à un seul nombre, relatif au niveau fondamental, il vient :

$$\left| \begin{array}{l} A^{(r-1)} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s V^s}{(r-1)!s!} \overline{\overline{C^r}} \\ B^{(r)} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s V^s}{r!s!} \overline{\overline{C^r}} \end{array} \right.$$

Le théorème de Niessen s'applique alors de façon utile.

La trace $\overline{\overline{C^r}}$ se réduit, en effet, à $\sum_m (C^r)_{m,m}$, puisque nous supposons le problème réduit à celui d'un seul niveau non perturbé, $2j + 1$ fois dégénéré.

Si P est le moment (tel que $P^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$) relatif au niveau fondamental et si l'on pose :

$$\frac{P}{kT} = q$$

on a :

$$\frac{1}{2j+1} \sum_m (Cr)_{m,m} = \begin{cases} 0 & \text{si } r \text{ est impair} \\ \frac{q^r}{r+1} & \text{si } r \text{ est pair.} \end{cases}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \left| \begin{aligned} A^{(2r-1)} &= \frac{(2j+1)q^{2r}e^{-V}}{(2r-1)!(2r+1)}, \\ B^{(2r)} &= \frac{(2j+1)q^{2r}e^{-V}}{(2r+1)!}. \end{aligned} \right. \\ \frac{1}{kT} \chi = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} \frac{q^{2r}}{(2r-1)!(2r+1)} F^{2r-1}}{\sum_{r=0}^{\infty} \frac{q^{r^2}}{(2r+1)!} F^{2r}} = \frac{\frac{1}{F} \left[\text{Ch}(Fq) - \frac{\text{sh}(Fq)}{Fq} \right]}{\frac{\text{sh}(Fq)}{Fq}} \\ = q \left[\coth(Fq) - \frac{1}{Fq} \right]. \\ (5) \quad \chi = P \left[\coth \frac{FP}{kT} - \frac{kT}{FP} \right]. \end{aligned}$$

C'est la formule de Langevin.

En règle générale, cependant, le problème est infiniment plus complexe et le théorème de Niessen inutile parce que les variations de V empêchent de réunir les produits homologues d'éléments de la matrice C .

Il faut donc aborder ce problème de face et calculer les coefficients A et B du développement.

C'est la voie que nous allons suivre.

Calcul des coefficients du développement (4c). — Nous avons, par définition :

$$(6) \quad A^{(r-1)} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{(r+s-1)!} C \left[\overline{Cr^{-1}Vs} \right].$$

Soit une suite d'indices $\begin{pmatrix} n_1 n_2 \dots n_r \\ j_1 j_2 \dots j_r \\ m_1 m_2 \dots m_r \end{pmatrix}$ donnés et représentés schématiquement par $1, 2, \dots, r$.

Chaque terme correspondant à cette suite d'indices, dans le développement de $C \boxed{C^{r-1}V^s}$, sera de la forme :

$$C_{1,2}C_{2,3}\dots\dots C_{r-1,r}C_{r,1}V_1^{s_1}V_2^{s_2}\dots\dots V_r^{s_r}$$

avec :

$$s_1 + s_2 + \dots\dots s_r = s.$$

La somme de tous les termes correspondant à cette suite d'indices sera :

$$(6a) \quad C_{1,2}C_{2,3}\dots\dots C_{r-1,r}C_{r,1}P^{(s)}(V_1, V_2, \dots\dots, V_r)$$

où $P^{(s)}(V_1, V_2, \dots\dots, V_r)$ est le polynome homogène de degré s complètement symétrique en $V_1, V_2, \dots\dots, V_r$.

Si les indices $1, 2, \dots\dots, r$ sont tous différents et si $V_1, V_2, \dots\dots, V_r$ sont différents on a :

$$(7) \quad P^{(s)}(V_1, V_2, \dots\dots, V_r) = (-1)^{r+1} \sum_{i=1}^r \frac{V_i^{r+s-1}}{\pi_{k(\neq i)}(V_k - V_i)}$$

A cette suite donnée d'indices $1, 2, \dots\dots, r$ correspond ainsi, dans A , le terme total :

$$(7a) \quad \left\{ \begin{array}{l} T_{1,2,\dots,r} \\ = C_{1,2}C_{2,3}\dots\dots C_{r-1,r}C_{r,1} \sum_{i=1}^r \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^{r+s-1}}{(r+s-1)!} \frac{V_i^{r+s-1}}{\pi_{k(\neq i)}(V_k - V_i)} \end{array} \right.$$

Comme $\sum_{i=1}^r \frac{V_i^x}{\pi_{k(\neq i)}(V_k - V_i)}$ est nul pour $x = 0, 1, 2, \dots\dots$,

$r - 3$, on peut sommer s de $-(r - 1)$ à l'infini, au lieu de partir de zéro. D'où :

$$T_{1,2,\dots,r} = E(V_1, V_2, \dots\dots, V_r) C_{1,2}C_{2,3}\dots\dots C_{r-1,r}C_{r,1}$$

avec :

$$(8a) \quad \left| \begin{aligned} E(V_1, V_2, \dots, V_r) &= \sum_{i=1}^r \frac{e^{-V_i}}{\prod_{k(\neq i)} (V_k - V_i)} \\ A &= \sum_{1,2,\dots,r}^{(r-1)} C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r-1,r} C_{r,1} E(V_1, V_2, \dots, V_r). \end{aligned} \right.$$

Ces formules sont valables tant qu'elles sont définies, c'est-à-dire tant que les r variables $V_1, V_2, \dots, V_r$ ont des valeurs différentes.

Considérons une somme Σ' limitée à des indices qui ne font pas coïncider deux des nombres V .

Nous aurons :

$$\begin{aligned} & \sum_{1,2,\dots,r}^{\Sigma'} C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r-1,r} C_{r,1} \frac{e^{-V_2}}{(V_1 - V_2)(V_3 - V_2) \dots (V_{r-1} - V_2)(V_r - V_2)} \\ &= \sum_{1,2,\dots,r,1}^{\Sigma'} C_{2,3} \dots C_{r-1,r} C_{r,1} C_{1,2} \frac{e^{-V_2}}{(V_3 - V_2) \dots (V_{r-1} - V_2)(V_r - V_2)(V_1 - V_2)} \\ &= \sum_{1,2,\dots,r}^{\Sigma'} C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r+1,r} C_{r,1} \frac{e^{-V_1}}{(V_2 - V_1) \dots (V_{r-1} - V_1)(V_r - V_1)}. \end{aligned}$$

(Cette dernière égalité résulte d'un simple changement de nomenclature des indices de sommation : $1, 2, \dots, r$ ont été débaptisés et appelés $r, 1, 2, \dots, r-1$).

Les r permutations circulaires des indices $1, 2, \dots, r$ nous conduiront à poser :

$$\begin{aligned} & \sum_{1,2,\dots,r}^{\Sigma'} C_{1,2} \dots C_{r-1,r} C_{r,1} \frac{e^{-V_i}}{\prod_{k(\neq i)} (V_k - V_i)} \\ &= \sum_{1,2,\dots,r}^{\Sigma'} C_{1,2} \dots C_{r-1,r} C_{r,1} \frac{e^{-V_1}}{\prod_{k(\neq 1)} (V_k - V_1)}. \end{aligned}$$

Donc, dans la somme Σ qui constitue A , la partie qui

opère sur des nombres $V_1, V_2, \dots, V_r$ tous différents se réduit à :

$$\sum_{1,2,\dots,r}'' C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r-1,r} C_{r,1} \frac{e^{-V_1}}{(V_2 - V_1)(V_3 - V_1) \dots (V_{r-1} - V_1)(V_r - V_1)}$$

L'accent du signe Σ'' intervient ici pour éliminer de la sommation les permutations circulaires de la suite d'indices.

Sous forme de déterminant, nous aurions :

$$E(V_1, V_2, \dots, V_r) = \frac{D_e(V_1, V_2, \dots, V_r)}{D(V_1, V_2, \dots, V_r)}, \quad (9)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D(V_1, V_2, \dots, V_r) = \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ V_1 & V_2 & \dots & V_r \\ V_1^2 & V_2^2 & \dots & V_r^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ V_1^{r-1} & V_2^{r-1} & \dots & V_r^{r-1} \end{vmatrix} \end{array} \right. \quad (9a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_e(V_1, V_2, \dots, V_r) = \begin{vmatrix} e^{-V_1} & e^{-V_2} & \dots & e^{-V_r} \\ 1 & 1 & \dots & 1 \\ V_1 & V_2 & \dots & V_r \\ V_1^2 & V_2^2 & \dots & V_r^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ V_1^{r-2} & V_2^{r-2} & \dots & V_r^{r-2} \end{vmatrix} \end{array} \right. \quad (9b)$$

Si, maintenant, plusieurs des variables V_i coïncident, $E(V_1, V_2, \dots, V_r)$ se présente sous la forme $\frac{0}{0}$, car D_e et D s'annulent tous deux. Mais D_e et D sont séparément fonctions continues de $V_1, V_2, \dots, V_r$ et l'on peut supposer infiniment peu différentes les variables V_i, V_k qui coïncident. Pour ne pas alourdir cette rédaction, nous ne donnerons pas les formules générales qui résultent de ce calcul. Disons

seulement que le degré de ces déterminants est réduit par cette opération, qui conduit à substituer aux exponentielles qui forment la première ligne de D_e d'autres fonctions moins simples.

..

On calculerait par la même méthode les coefficients B :

$$B^{(r)} = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{C^r V^s}{(r+s)!}.$$

Nous ne donnerons pas ce calcul ; nous en donnerons seulement le résultat, qui est classique :

$$(10) \quad B^{(r)} = \frac{1}{r} A^{(r-1)}.$$

D'où :

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{kT} \chi &= \frac{\sum_{r=0}^{\infty} \frac{A^{(r)}}{r} F^r}{\sum_{r=0}^{\infty} \frac{A^{(r)}}{r} F^r} = \frac{\sum_{r=0}^{\infty} (r+1) \frac{B^{(r+1)}}{r} F^r}{\sum_{r=0}^{\infty} B^{(r)} F^r} \\ &= \frac{\partial}{\partial F} \log \left(\sum_{r=0}^{\infty} B^{(r)} F^r \right). \end{aligned} \right.$$

§ 2. Propriétés des coefficients de (4 c). — Soit $f(x)$ une fonction satisfaisant aux conditions suivantes :

- $$\left\{ \begin{aligned} 1^\circ & \text{ Elle est continue, monotone et entière, elle et toutes} \\ & \text{ses dérivées, dans tout le domaine de } x=0 \text{ à } x=+\infty. \\ 2^\circ & \text{ Elle est invariablement positive, dans le même inter-} \\ & \text{valle, ainsi que toutes ses dérivées d'ordre pair.} \\ 3^\circ & \text{ Toutes ses dérivées d'ordre impair sont invariable-} \\ & \text{ment négatives dans le même intervalle.} \end{aligned} \right.$$

Considérons la fonction de deux variables :

$$(12) \quad g(x, y) = \frac{f(x) - f(y)}{y - x}.$$

symétrique en x et y .

Les conditions que nous avons posées permettent de développer $g(x, y)$ en séries de Taylor, convergentes dans tout l'intervalle considéré.

Pour $y < x$, nous poserons :

$$\alpha) \quad \left\{ \begin{aligned} g(x, y) &= -\frac{1}{1!} f'(x) - \frac{y-x}{2!} f''(x) \\ &- \frac{(y-x)^2}{3!} f'''(x) - \dots - \frac{(y-x)^n}{(n+1)!} f^{(n+1)}(x) - \dots \end{aligned} \right.$$

Pour $y > x$, nous écrirons :

$$\beta) \quad \left\{ \begin{aligned} g(x, y) &= -\frac{1}{1!} f'(y) - \frac{x-y}{2!} f''(y) \\ &- \frac{(x-y)^2}{3!} f'''(y) - \dots - \frac{(x-y)^n}{(n+1)!} f^{(n+1)}(y) - \dots \end{aligned} \right.$$

L'accroissement fini $(y - x)$ est négatif dans (α) ; l'accroissement fini $(x - y)$ est négatif dans (β) . Les coefficients ont le signe prévu par les conditions (2) et (3). Les termes écrits sont donc tous positifs, dans les deux développements. Donc $g(x, y)$ est positive dans tout le domaine de variation $(0, +\infty)$ prévu pour les deux variables x et y .

Si l'on dérive (α) et (β) , soit par rapport à x , soit par rapport à y , on voit que les conditions (2) et (3) sont remplies par $g(x, y)$. Il en résulte que la condition (1) est également remplie par $g(x, y)$.

Les conditions (1), (2), (3) posées pour une fonction sont donc également valables pour :

$$g(x, y) = \frac{f(x) - f(y)}{y - x}$$

et, de proche en proche, pour toutes les fonctions, à nombre croissant de variables, que l'on obtient en prenant une fonction de $n - 1$ variables :

$$f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$$

et en formant

$$(13) \quad g(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) - f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{x_n - x_{n-1}}.$$

Notre fonction initiale est $f(x) = e^{-x}$. Elle satisfait aux conditions énoncées. Les fonctions de plusieurs variables sont les coefficients du développement de χ . Toutes les fonctions $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ sont décroissantes en $x_1, x_2, \dots, x_n$, positives dans tout l'intervalle $(0, +\infty)$ et inférieures à l'unité. Pour $x_1 + x_2 + \dots + x_n$ donné, elles ont un minimum pour $x_n = x_{n-1}$ et, comme elles sont symétriques, pour $x_i = x_k$. Le minimum minimorum, pour $x_1 + x_2 + \dots + x_n$ donné, s'obtient en égalant toutes les variables à $\frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$.

Pour $y < x$, (α) donne :

$$\frac{\partial^{(p+q)} g(x, y)}{\partial x^p \partial y^q} = - \sum_{n=p+q+1}^{\infty} \frac{p! (n-p-1)!}{n! (n-p-q-1)!} (y-x)^{n-p-q-1} f^{(n)}(x).$$

Si l'on suppose $|f^{(n)}(x)| \leq |f^{(n-1)}(x)|$ quel que soit n et quel que soit x , on aura :

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial^{(p+q)} g(x, y)}{\partial x^p \partial y^q} \right| &= \sum_{n=p+q}^{\infty} \frac{p! (n-p)! (x-y)^{n-p-q}}{(n+1)! (n-p-q)!} |f^{(n+1)}(x)| \\ &\leq \sum_{n=p+q}^{\infty} \frac{p! (n-p)! (x-y)^{n-p-q}}{(n+1)! (n-p-q)!} |f^{(n)}(x)|. \end{aligned}$$

Mais on a :

$$\left\{ \begin{aligned} \left| \frac{\partial^{(p+q-1)} g(x,y)}{\partial x^p \partial y^{q-1}} \right| &= \sum_{n=p+q}^{\infty} \frac{p! (n-p-1)! (x-y)^{n-p-q}}{n! (n-p-q)!} |f^{(n)}(x)| \\ \left| \frac{\partial^{(p+q-1)} g(x,y)}{\partial x^{p-1} \partial y^q} \right| &= \sum_{n=p+q}^{\infty} \frac{(p-1)! (n-p)! (x-y)^{n-p-q}}{n! (n-p-q)!} |f^{(n)}(x)| \end{aligned} \right.$$

D'où :

$$\left\{ \begin{aligned} \left| \frac{\partial^{(p+q-1)} g(x,y)}{\partial x^p \partial y^{q-1}} \right| - \left| \frac{\partial^{(p+q)} g(x,y)}{\partial x^p \partial y^q} \right| \\ \geq \sum_{n=p+q}^{\infty} \frac{(p+1)! (n-p-1)!}{(n+1)! (n-p-q)!} (x-y)^{n-p-q} |f^{(n)}(x)| > 0 \\ \left| \frac{\partial^{(p+q-1)} g(x,y)}{\partial x^{p-1} \partial y^q} \right| - \left| \frac{\partial^{(p+q)} g(x,y)}{\partial x^p \partial y^q} \right| \\ \geq \sum_{n=p+q}^{\infty} \frac{(p-1)! (n-p+1)!}{(n+1)! (n-p-q)!} (x-y)^{n-p-q} |f^{(n)}(x)| > 0 \end{aligned} \right.$$

La propriété initiale $|f^{(n)}(x)| \leq |f^{(n-1)}(x)|$ se conserve donc, pour la fonction $g(x,y)$ dérivée de $f(x)$, sous la forme suivante :

$$\left| \frac{\partial^{(p+q)} g(x,y)}{\partial x^p \partial y^q} \right| \leq \left| \frac{\partial^{(p+q-1)} g(x,y)}{\partial x^p \partial y^{q-1}} \right|$$

$$\left| \frac{\partial^{(p+q)} g(x,y)}{\partial x^p \partial y^q} \right| \leq \left| \frac{\partial^{(p+q-1)} g(x,y)}{\partial x^{p-1} \partial y^q} \right|$$

La même conclusion vaut, naturellement, pour $y > x$: il suffit de partir de (3). Comme nous partons de la fonction e^{-x} , pour laquelle le module des dérivées a une valeur commune pour toutes les dérivées à x donné, la loi de décroissance des dérivées est valable pour toute la suite des fonctions.

Dérivons alors $g(x,y) = \frac{f(x)-f(y)}{y-x}$, sous cette forme non développée. Il vient :

$$\left| \begin{aligned} g'_x(x, y) &= \frac{g(x, y) + f'(x)}{y - x} = \frac{g(x, y) - |f'(x)|}{y - x} < 0 \\ g'_y(x, y) &= \frac{-g(x, y) - f'(x)}{y - x} = \frac{-g(x, y) + |f'(y)|}{y - x} < 0 \end{aligned} \right.$$

Pour $y > x$, cela donne :

$$|f'(y)| < g(x, y) < |f'(x)| < f(x).$$

On réduit donc la fonction $f(x)$ en adjoignant à x une nouvelle variable de valeur numérique supérieure à x .

Pour $y < x$, cela donne :

$$|f'(x)| < g(x, y) < |f'(y)| < f(y).$$

On voit également ce résultat sur le développement en faisant $y = x$. On a :

$$g(x, x) = -f'(x) = |f'(x)| < f(x).$$

Or, si on augmente la seconde variable, on diminue la fonction. D'où :

$$g(x, y) < f(x) \text{ pour } y > x.$$

Mais, si on fait $y < x$, on ne peut plus rien dire, sinon que, en général, $g(x, y)$ restera plus petit que $f(x)$ tant que y ne sera pas très inférieur à x , et si $|f'(x)|$ n'est pas égal à $f(x)$, comme cela arrive pour la fonction de départ e^{-x} .

• •

Il est facile de se rendre compte que les fonctions :

$$F(V_1, V_2, \dots, V_r) = \sum_{i=1}^r \frac{f(V_i)}{\prod_{k=1(k \neq i)}^r (V_k - V_i)}$$

définies, pour r variables $V_1, V_2, \dots, V_r$, à partir de la fonction à une variable $f(x)$, sont obtenues par ce procédé de formation progressive.

On a en effet :

$$\begin{aligned}
 & F(V_1, V_2, \dots, V_{r-1}, V_r, V_{r+1}) \\
 &= \sum_{i=1}^{r+1} \frac{f(V_i)}{(V_1 - V_i)(V_2 - V_i) \dots (V_{i-1} - V_i)(V_{i+1} - V_i) \dots (V_{r-1} - V_i)(V_r - V_i)(V_{r+1} - V_i)} \\
 &= \sum_{i=1}^r \frac{f(V_i)}{(V_1 - V_i)(V_2 - V_i) \dots (V_{i-1} - V_i)(V_{i+1} - V_i) \dots (V_{r-1} - V_i)(V_r - V_i)(V_{r+1} - V_i)} \left\{ \frac{(V_{r+1} - V_i)}{V_{r+1} - V_r} \right\} \\
 &\quad - \frac{f(V_{r+1})}{(V_1 - V_{r+1})(V_2 - V_{r+1}) \dots (V_{r-1} - V_{r+1})(V_{r+1} - V_r)} = \frac{F(V_1, V_2, \dots, V_{r-1}, V_r)}{V_{r+1} - V_r} \\
 &= \sum_{i=1}^{r-1} \frac{f(V_i)}{(V_1 - V_i)(V_2 - V_i) \dots (V_{i-1} - V_i)(V_{i+1} - V_i) \dots (V_{r-1} - V_i)(V_r - V_i)(V_{r+1} - V_i)} \\
 &\quad - \frac{f(V_{r+1})}{(V_1 - V_{r+1})(V_2 - V_{r+1}) \dots (V_{r-1} - V_{r+1})(V_{r+1} - V_r)} \\
 &= \sum_{i=1}^{r-1} \frac{f(V_i)}{(V_1 - V_i)(V_2 - V_i) \dots (V_{i-1} - V_i)(V_{i+1} - V_i) \dots (V_{r-1} - V_i)(V_r - V_i)(V_{r+1} - V_i)} \\
 &\quad - \frac{f(V_{r+1})}{(V_1 - V_{r+1})(V_2 - V_{r+1}) \dots (V_{r-1} - V_{r+1})(V_{r+1} - V_r)} \\
 &= \frac{F(V_1, V_2, \dots, V_{r-1}, V_r)}{V_{r+1} - V_r}
 \end{aligned}$$

Donc :

$$(14) \quad F(V_1, V_2, \dots, V_r, V_{r+1}) = \frac{F(V_1, V_2, \dots, V_{r-1}, V_r)}{V_{r+1} - V_r}$$

C'est ainsi que l'on a, en particulier :

$$15) \quad F(V_1 V_2 V_3 V_4) = \frac{\frac{f(V_1) - f(V_2)}{V_2 - V_1} - \frac{f(V_1) - f(V_3)}{V_3 - V_1}}{V_3 - V_2} - \frac{\frac{f(V_1) - f(V_2)}{V_2 - V_1} - \frac{f(V_1) - f(V_4)}{V_4 - V_1}}{V_4 - V_2} \frac{f(V_1) - f(V_2)}{V_1 - V_2} \frac{f(V_1) - f(V_3)}{V_3 - V_1} \frac{f(V_1) - f(V_4)}{V_4 - V_1}$$

Les fonctions

$$E(V_1, V_2, \dots, V_r)$$

exprimées par (8a) sont obtenues en posant

$$(16) \quad f(x) = e^{-x}$$

$f(x)$ satisfait aux trois conditions que nous avons posées ;
 $E(V_1, V_2, \dots, V_r)$ possède donc les propriétés de nos fonctions
 $g(x_1, x_2, \dots, x_n)$.

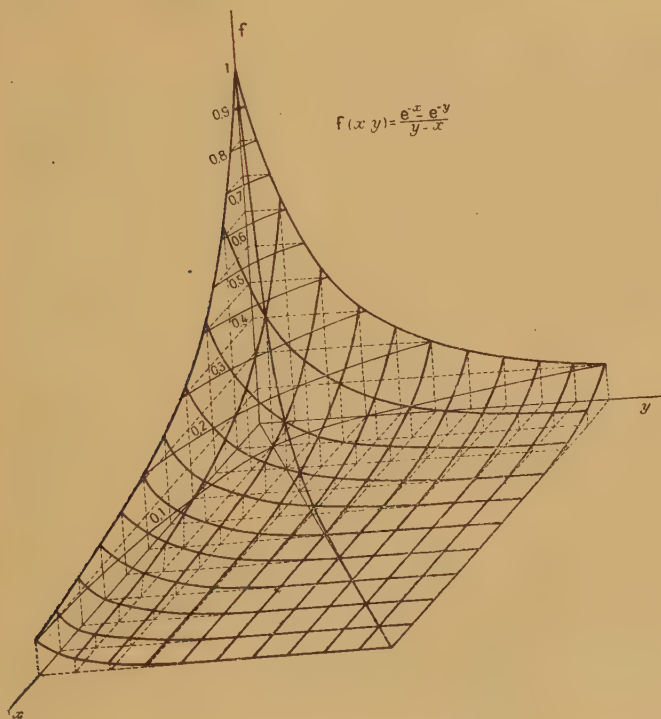


Fig 2.

• Pour montrer l'influence de l'égalité de deux variables, donnons l'expression de :

$$E(V_1, V_1, V_2, V_3, V_4) = \frac{\frac{e^{-V_1} - \frac{e^{-V_1} - e^{-V_2}}{V_2 - V_1}}{V_2 - V_1} - \frac{e^{-V_1} - \frac{e^{-V_1} - e^{-V_3}}{V_3 - V_1}}{V_3 - V_1}}{V_3 - V_2} - \frac{\frac{e^{-V_1} - \frac{e^{-V_1} - e^{-V_2}}{V_2 - V_1}}{V_2 - V_2} - \frac{e^{-V_1} - \frac{e^{-V_1} - e^{-V_4}}{V_4 - V_1}}{V_4 - V_1}}{V_4 - V_3}$$

La figure 2 donne, à titre d'exemple,

$$f(x, y) = \frac{e^{-x} - e^{-y}}{y - x}$$

*
* *

Supposons la suite $V_1, V_2, \dots, V_r$ ordonnée par valeurs décroissantes.

V_1 sera supposé grand vis-à-vis de V_2 , qui sera grand vis-à-vis de V_3 , et ainsi de suite, jusqu'à V_k , petit vis-à-vis de V_{k-1} , mais non négligeable devant les suivants.

On a :

$$\frac{\frac{e^{-V_1} - e^{-V_2}}{V_2 - V_1}}{V_3 - V_2} = \frac{\frac{e^{-V_1} - e^{-V_2}}{V_2 - V_1}}{V_3 - V_2} = \frac{e^{-V_2}}{V_1} - \frac{e^{-V_3}}{V_1} = \frac{e^{-V_3}}{V_1 V_2}$$

et ainsi de suite.

$$E(V_1, V_2, \dots, V_r) = \frac{E(V_k, V_{k+1}, \dots, V_r)}{V_1 V_2 \dots V_{k-1}}.$$

Ces expressions se modifient si l'on suppose que V_2 ne soit plus négligeable devant V_1 . Alors :

$$\frac{e^{-V_1} - e^{-V_2}}{V_2 - V_1} = e^{-V_1} \frac{1 - e^{-(V_2 - V_1)}}{V_2 - V_1}$$

et $V_2 - V_1$ n'est plus assez grand pour que l'exponentielle soit nulle. On aura, par la suite :

$$\frac{e^{-V_1} - e^{-V_2}}{V_2 - V_1} - \frac{e^{-V_1} - e^{-V_3}}{V_3 - V_1} = \frac{e^{-V_3}}{V_1} - e^{-V_1} \frac{1 - e^{-(V_2 - V_1)}}{V_2 - V_1}$$

$$= \frac{e^{-V_3}}{V_1 V_2} \left\{ 1 - V_1 e^{-(V_1 - V_3)} \frac{1 - e^{-(V_2 - V_1)}}{V_2 - V_1} \right\}$$

Le second terme entre crochets sera nul pratiquement, et l'on aura encore :

$$E(V_1, V_2, V_3) = \frac{e^{-V_3}}{V_1 V_2}$$

$$(17) \quad E(V_1, V_2, \dots, V_r) = \frac{E(V_k, V_{k+1}, \dots, V_r)}{V_1 V_2 \dots V_{k-1}}.$$

De façon générale, on peut séparer, dans $E(V_1, V_2, \dots, V_r)$, tous les nombres qui dépassent une certaine limite et conserver seulement ceux qui sont inférieurs à cette limite. On utilisera la formule (17).

De toute façon, on voit, après regroupement des termes, que nous n'avons pas à tenir compte des V qui dépassent une certaine limite, pourvu que les coefficients $C_{12} C_{23} \dots C_{r,1}$ ne croissent pas outre mesure. Il est toujours utile, en pratique, de vérifier si cette condition est remplie.

Généralisation, pour des statistiques « entières ». — Supposons que le poids statistique soit défini par une fonction entière de l'énergie (mesurée avec l'unité kT). Soit $f\left(\frac{W_n}{kT}\right) = f(V_n)$ cette fonction, pour l'état n ; ce sera e^{-V_n} pour la statistique de Boltzmann. Le même raisonnement que pour la statistique de Boltzmann nous conduira à la formule :

$$\frac{1}{kT} = \chi \frac{\overline{C_f(V)}}{f(V)} = \frac{\overline{C_f^{(0)}\left(\frac{(0)}{V - F} C\right)}}{f^{(0)}\left(\frac{(0)}{V - F} C\right)}.$$

Fonction entière, $f(x)$ peut être mise sous la forme

$$f(x) = \sum_{s=0}^{\infty} a_s x^s.$$

Il viendra, en supprimant, par simplification, les indices (0) :

$$\begin{cases} \overline{Cf(V-FC)} = \sum_{r=0}^{\infty} A^{(r)} F^r \\ \overline{f(V-FC)} = \sum_{r=0}^{\infty} B^{(r)} F^r \end{cases}$$

avec :

$$\begin{cases} A = (-1)^r \sum_{s=0}^{\infty} a_s C \quad \boxed{C^r V^{s-r}} \\ B = (-1)^r \sum_{s=0}^{\infty} a_s \quad \boxed{C^r V^{s-r}} \end{cases}$$

A la suite d'indices $\left(\begin{smallmatrix} n_1 n_2 \dots n_r \\ j_1 j_2 \dots j_r \\ n_1 m_2 \dots m_r \end{smallmatrix} \right)$, représentée schématiquement

par $1, 2, \dots, r$, correspond, dans A, le terme :

$$\begin{aligned} & T_{1,2,\dots,r} \\ &= (-1)^{r-1} C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r-1,r} C_{r,1} \sum_{s=0}^{\infty} a_s \quad \overset{(r-1)}{P} (V_1, V_2, \dots, V_r) \\ &= (-1)^{r-1} C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r-1,r} C_{r,1} \sum_{i=1}^r \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^{r+1} \frac{a_s V_i^s}{\pi_{k(\neq i)} (V_k - V_i)} \\ &= C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r-1,r} C_{r,1} \sum_{i=1}^r \frac{f(V_i)}{\pi_{k(\neq i)} (V_k - V_i)} \end{aligned}$$

A cette même suite $1, 2, \dots, r$ correspond, dans B, le terme :

$$\begin{aligned} T'_{1,2,\dots,r} &= (-1)^r C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r-1,r} C_{r,1} \sum_{s=0}^{\infty} a_s \\ &\left\{ \begin{aligned} & \overset{(1)}{(s-r+1)} V_1^{s-r} V_2^{s-r-1} P(V_2, V_3, \dots, V_r) + \dots \\ & + (t+1) V_1^t \overset{(s-r-t)}{P} (V_2, V_3, \dots, V_r) + \dots \\ & + \overset{(s-r)}{P} (V_2, V_3, \dots, V_r) \end{aligned} \right. \\ &= - \frac{\partial T_{1,2,\dots,r}(V_1, V_2, \dots, V_r)}{\partial V_1} \end{aligned}$$

Il y a donc un parallélisme complet entre ce problème général et celui, plus restreint, de la statistique de Boltzmann, à la condition de remplacer, purement et simplement, dans la formule 9 b, du § 2, e^{-V} par $f(V)$.

En outre, les fonctions :

$$F(V_1, V_2, \dots, V_r) = \sum_{i=1}^r \frac{f(V_i)}{\pi \sum_{k=1(k \neq i)}^r (V_k - V_i)}$$

peuvent être obtenues par le procédé de formation progressive précédent. Mais, en général, les conditions imposées au début de ce paragraphe ne vaudront plus.

§ 4. Hypothèses de Van Vleck. — La première hypothèse que nous introduisons, sous le nom de « première hypothèse de Van Vleck », sera le partage des transitions en deux espèces. Les transitions de *basse fréquence* conduisent à des énergies (émises ou absorbées) petites vis-à-vis de kT . Si la transition de l'état 1 à l'état 2 est de cette espèce et si V_1 et V_2 sont les énergies réduites (quotients des énergies d'état W_1 et W_2 par kT), la série entière qui développe $e^{-(V_1 - V_2)}$ se réduit pratiquement à un petit nombre de termes. Les transitions de *haute fréquence* donnent des énergies dont la valeur absolue est très grande vis-à-vis de kT , en sorte que, si $V_1 > V_2$, $e^{-(V_1 - V_2)}$ est pratiquement nul.

Nous admettons qu'il n'y a pas d'autres transitions que celles qui viennent d'être définies.

Soit :

$$(18) \quad T_{1,2,\dots,r} = C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r,1} E(V_1, V_2, \dots, V_r),$$

un des termes que l'on rencontre dans le développement du numérateur de $\frac{1}{kT} \chi$. La fonction $E(V_1, V_2, \dots, V_r)$ est donnée par les équations (7a) et (8) de cette III^e partie.

Soit V_0 le niveau fondamental. Supposons que toutes les

différences $V_1 - V_0, V_2 - V_0, \dots, V_r - V_0$ soient très grandes vis-à-vis de l'unité. $E(V_1, V_2, \dots, V_r)$ est alors négligeable au même titre que e^{-V_k} . Mais le terme $T_{1,2,\dots,r}$ dépend de $C_{1,2}C_{2,3}\dots C_{r,1}$, qui peut être très grand. Nous admettrons, et ce sera notre *seconde hypothèse*, que $T_{1,2,\dots,r}$ n'est appréciablement différent de zéro que si l'on y trouve, en nombre suffisant, des niveaux voisins du niveau fondamental. Nous verrons, par l'exemple des spectres atomiques, que cela est bien, en effet, une hypothèse.

Les termes *dominants* seront alors, de toute évidence, ceux qui ne mettent en jeu que des transitions $V_1 - V_2, V_2 - V_3, \dots, V_r - V_1$ de basse fréquence. Par introductions successives de transitions de haute fréquence, nous obtiendrons des termes *correctifs* d'importance décroissante avec le nombre de ces transitions haute fréquence (pour r donné).

Nous sommes ainsi conduits à envisager successivement ces termes.

On a :

$$(19) \quad \begin{cases} E(V_1, V_2, \dots, V_r) \\ = e^{-V_1} \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{P_s(V_2 - V_1, V_3 - V_1, \dots, V_r - V_1)}{(r + s - 1)!} \end{cases}$$

Nous supposons que toutes les différences $V_k - V_{k-1}$ sont de basse fréquence et que r n'est pas assez grand pour que la plus grande différence $V_k - V_1$ devienne comparable à l'unité. La série (19) se limite à ses premiers termes, rapidement décroissants.

La série :

$$(19') \quad \begin{cases} \frac{e^{-V_1} + e^{-V_2} + \dots + e^{-V_r}}{r!} \\ = \frac{e^{-V_1}}{r!} \left[r - \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(V_2 - V_1)^s + (V_3 - V_1)^s + \dots + (V_r - V_1)^s}{s!} \right] \end{cases}$$

est convergente au même titre et *a fortiori*. Les deux premiers termes de (24) et (24') coïncident. Dans la mesure où les deux premiers termes de (24) définissent la valeur de $E(V_1, V_2, \dots, V_r)$, on peut donc substituer à $E(V_1, V_2, \dots, V_r)$ la somme $\frac{e^{-V_1} + e^{-V_2} + \dots + e^{-V_r}}{r}$ et, pour les r termes égaux à $T_{1,2}, \dots, r$ qui se déduisent du premier par la permutation circulaire des états, on peut écrire :

$$\frac{e^{-V_1} + e^{-V_2} + \dots + e^{-V_r}}{(r-1)!}$$

A cette approximation, il viendra :

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{B.F.} \\ \sum_{1,2,\dots,r} C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r,1} E(V_1, V_2, \dots, V_r) \\ \quad = \sum_{1,2,\dots,r} \text{B.F.} C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r,1} \frac{e^{-V_1}}{(r-1)!} \end{array} \right.$$

Le signe Σ désigne une somme restreinte à des niveaux qui ne donnent que des transitions de basse fréquence.

L'hypothèse du moment permanent, ou « troisième hypothèse de Van Vleck », est destinée à permettre l'application du théorème de Niessen à la somme :

$$(21) \quad \sum_{2,3,\dots,r} \text{B.F.} C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r,1}$$

alors qu'en stricte exactitude ce théorème ne saurait s'appliquer qu'à la somme

$$(21') \quad \sum_{2,3,\dots,r} C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{r,1},$$

Il faudra d'abord que l'élément diagonal $(P^{2r})_{i,i}$ de la matrice P^{2r} soit égal à $(P^2_{i,i})^r$, c'est-à-dire que la matrice P^2 doit être *diagonale*. Elle ne contient donc plus le temps (c'est une « intégrale du mouvement ») et le mot de « moment per-

manent » est ainsi justifié. Mais il faut, en outre, que, dans la définition de C^2 , les niveaux élevés n'interviennent pas, c'est-à-dire que C doit être nulle pour les transitions à haute fréquence. La petitesse des termes correctifs $T_{1,2,\dots,r}$ introduisant des transitions haute fréquence devient alors extrême. Ces termes sont négligeables entièrement.

Posons :

$$\frac{(P^2)^i}{(kT)^2} = c_i^2.$$

Il vient :

$$\sum_{2,3,\dots,2r}^{B.F.} C_{1,2} C_{2,3} \dots C_{2r,1} = \frac{c_1^{2r}}{2r+1}$$

et, pour le numérateur de $\frac{1}{kT} \chi$:

$$\begin{aligned} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(r)}{F} A F^r &= \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{1,2,\dots,2r}^{B.F.} T_{1,2,\dots,2r} F^{2r-1} \\ &= \frac{1}{F} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_1^{B.F.} \frac{2r(Fc_1)^{2r}}{(2r+1)!} e^{-V_1} \\ &= \frac{1}{F} \sum_1^{B.F.} \left\{ ch(Fc_1) - \frac{sh(Fc_1)}{Fc_1} \right\} e^{-V_1} \end{aligned}$$

Posant alors :

$$(22) \quad \sigma_1 = \frac{c_1}{kT}$$

il vient :

$$(23) \quad \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(r)}{F} A F^r = \frac{1}{F} \sum_1^{B.F.} \left\{ ch\left(\frac{F\sigma_1}{kT}\right) - \frac{sh\left(\frac{F\sigma_1}{kT}\right)}{\left(\frac{F\sigma_1}{kT}\right)} \right\} e^{-\frac{W_1}{kT}}$$

On calculerait par le même procédé le dénominateur de $\frac{1}{kT} \chi$. Mais ce calcul est inutile. Nous savons, en effet, que (23) est la dérivée de ce dénominateur par rapport à F et nous savons aussi que, pour $F = 0$, il est égal à $\sum_1^{B.F.} e^{-V_1}$.

D'où :

$$(24) \quad \chi = \frac{kT}{F} \frac{\sum_{\text{B.F.}} \left\{ ch\left(\frac{F\sigma_1}{kT}\right) - \frac{sh\left(\frac{F\sigma_1}{kT}\right)}{\left(\frac{F\sigma_1}{kT}\right)} \right\} e^{-\frac{W_1}{kT}}}{\sum_{\text{B.F.}} \frac{sh\left(\frac{F\sigma_1}{kT}\right)}{\left(\frac{F\sigma_1}{kT}\right)} e^{-\frac{W}{kT}}}.$$

C'est une formule du type « mélange de formules de Langevin », formée par un mélange des contributions apportées par les niveaux voisins du niveau fondamental.

Nous spécifions à nouveau que cette formule n'est valable que pour les premiers termes de son développement en F : elle ne saurait, en aucune façon, être poussée jusqu'au moment de saturation.

La « quatrième hypothèse de Van Vleck », qui est l'hypothèse du moment *non centrifugeable*, ou moment *rigide*, conduit à poser σ_1 indépendant de l'état B. F. noté 1. Il vient alors la formule de Langevin.

Les termes correctifs introduisant des transitions de haute fréquence prennent une grande importance lorsque, avec Van Vleck, on étudie la *susceptibilité* (ou tangente à l'origine).

$$\begin{aligned} \chi &= \lim_{F \rightarrow 0} \frac{\chi}{F} = kT \frac{\overset{(1)}{A}}{\underset{B}{(0)}} \\ &= kT \frac{\sum_{1,2} |C_{1,2}|^2 \frac{e^{-V_1} - e^{-V_2}}{V_2 - V_1}}{\sum_1 e^{-V_1}}. \end{aligned}$$

Le théorème de Niessen se présente ici sous une forme spéciale. L'hypothèse du moment permanent n'a plus aucune raison d'être. Nous avons simplement à poser :

$$\sum_{\text{B.F.}} \sum_2 |Z_{1,2}|^2 = \frac{1}{3} \sigma_1^2$$

ce qui est une *définition* de σ_1 , et sans nous soucier de

savoir la liaison qui existe entre σ_1^2 et $(P^2)_{1,1}$. Les transitions haute fréquence restent permises. Elles conduisent à remplacer $\frac{e^{-V_1} - e^{-V_2}}{V_2 - V_1}$ par $\frac{e^{-V_1}}{V_2}$ et fournissent (cf. *Van Vleck*) le terme constant α de la formule de *Langevin-Debye*.

On conçoit que cette accumulation d'hypothèses, dont l'ensemble est nécessaire pour que des résultats relativement simples puissent se dégager, corresponde rarement aux cas pratiques.

Dans les paragraphes qui suivent, nous montrerons, sur des cas pratiques, l'écart entre ces formules simplistes et la réalité.

*
..

Susceptibilité de l'atome d'hydrogène — En tenant compte de la dégénérescence spéciale qui provient du quantum azimutal l , nous aurons :

$$\alpha = \frac{1}{T} \frac{\sum_{n,l,l',m} \sum'_{n'(\neq n)} \left| Z_{l,l',m}^{(0)n,n'} \right|^2 \frac{e^{-V_n} - e^{-V_{n'}}}{V_{n'} - V_n} + 2 \sum_{n,l,m} \left| Z_{l,l-1,m}^{(0)n,n} \right|^2 e^{-V_n}}{\sum_{n,l,m} e^{-V_n}}$$

Tous les termes, au numérateur comme au dénominateur, sont positifs. On a donc, en ne conservant que des transitions entre niveaux de même énergie :

$$n > \frac{1}{kT} \frac{\sum_{n=1}^{\infty} u_n e^{-V_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} v_n e^{-V_n}}$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} u_n = \sum_{l=1}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \left| Z_{l,l-1,m}^{(0)n,n} \right|^2 \\ v_n = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 1 = n^2 \end{array} \right.$$

Les éléments de matrice $Z_{l,l-1}^{(0)n,n}$ sont faciles à calculer, du fait que, portant sur le même indice n , ils intègrent des produits de polynômes de Laguerre exprimés dans la même variable $\frac{x}{n}$ (Cf. Schödinger, *Abhandlungen zur Wellenmechanik* (2^e édition), J. A. Barth, Leipzig, p. 486). Il vient :

$$Z_{l,l-1}^{(0)n,n} = -\frac{3}{2} r_0 \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1}} n \sqrt{n^2 - l^2}$$

avec :

$$r_0 = \frac{h^2}{4m^2\pi^2e}$$

D'où :

$$u_n = \sum_{l=1}^{n-1} \frac{9}{4} r_0^2 n^2 (n^2 - l^2) \frac{l}{3} = \frac{3}{16} r_0^2 n^2 (n^2 - 1).$$

Lorsque n tend vers l'infini, u_n croît comme n^6 ; le coefficient $e^{-V_n^{(0)}}$ tend vers la limite finie :

$$e^{-\frac{156.000}{T}}$$

(puisque $W_n^{(0)} = R h \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$).

Chacune des deux séries, celle du numérateur comme celle du dénominateur, est indéfiniment croissante et le rapport des termes homologues tend vers l'infini.

x est donc infinie.

Nous retrouvons ainsi le résultat bien connu de Planck et la nécessité d'introduire une statistique tenant compte du volume occupé par le gaz, limitant ainsi le nombre des niveaux énergétiques effectivement réalisés.

..

Susceptibilité de l'orthothélium. — Le niveau sera défini par :

- { les nombres quantiques n, l du premier électron,
- { les nombres quantiques ν, λ du second électron.
- { les nombres quantiques L, j, m de l'atome total.

L'état de départ sera donc noté $(n, l, \nu, \lambda; L, j, m)$ et l'élément de la matrice $\overset{(0)}{Z}$ qui lui correspond sera noté :

$$\begin{pmatrix} n, l, \nu, \lambda; L, j, m \\ n', l', \nu', \lambda'; L', j', m' \end{pmatrix}$$

Ici encore, les termes de α sont tous positifs, et nous obtenons une « minorante » de α en choisissant seulement une partie des termes du numérateur.

Nous conserverons seulement les termes :

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} n, l, \nu, 0; l, l, m \\ n, l-1, \nu, 0; l-1, l-1, m \end{pmatrix} \\ &= -\frac{3r_0 n}{8} \sqrt{\frac{n^2 - l^2}{4l^2 - 1}} \sum_p \sqrt{l^2 - p^2} s_{l,p,m-p}^{(l,1)} s_{l-1,p,m-p}^{(l-1,1)}. \end{aligned}$$

(Pour la signification des nombres s , cf. Wigner, p. 206).

D'où :

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} n, l, \nu, 0; l, l, m \\ n, l-1, \nu, 0; l-1, l-1, m \end{pmatrix} = -\frac{3r_0 n}{8} \sqrt{\frac{n^2 - l^2}{4l^2 - 1}} \\ & \left\{ \begin{aligned} & \sqrt{l^2 - (m+1)^2} \sqrt{\frac{(l-m)(l+m+1)}{2l(l+1)}} \sqrt{\frac{(l+m)(l-m-1)}{2l(l-1)}} \\ & + \sqrt{l^2 - m^2} \frac{\sqrt{2m}}{\sqrt{2l(l+1)}} \frac{\sqrt{2m}}{\sqrt{2l(l-1)}} \\ & + \sqrt{l^2 - (m-1)^2} \sqrt{\frac{(l+m)(l-m+1)}{2l(l+1)}} \sqrt{\frac{(l-m)(l+m-1)}{2l(l-1)}} \end{aligned} \right\} \\ &= -\frac{3r_0 n}{8l} \sqrt{\frac{(n^2 - l^2)(l^2 - 1)(l^2 - m^2)}{4l^2 - 1}} \\ & \sum_{m=-l}^l \begin{pmatrix} n, l, \nu, 0; l, l, m \\ n, l-1, \nu, 0; l-1, l-1, m \end{pmatrix}^2 = \frac{3r_0^2 n^2 (n^2 - l^2)(l^2 - 1)}{64l} \\ & \sum_{l=1}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \begin{pmatrix} n, l, \nu, 0; l, l, m \\ n, l-1, \nu, 0; l-1, l-1, m \end{pmatrix}^2 \\ &= \frac{3r_0^2 n^2}{64} \sum_{l=1}^{n-1} \left\{ (n^2 + 1)l - l^3 - \frac{n^2}{l} \right\} \\ &= \frac{3r_0^2 n^2}{64} \left\{ \frac{(n^2 + 1)n(n-1)}{2} - \frac{n^2(n-1)^2}{4} \right. \\ & \quad \left. - n^2(0,5772 + \log n) + \frac{1}{2n} - \sum_i \frac{\alpha_i}{n(n+1) \dots (n+i-1)} \right\}. \end{aligned}$$

(Ces α_i sont des coefficients numériques).

Quand n tend vers l'infini, cette somme tend vers :

$$\frac{3r_0^2 n^6}{128}.$$

A lui tout seul, cet ensemble de termes croît donc comme n^6 .

Il est évident, *a priori*, qu'il en est de même pour toutes les sommes :

$$\sum_l \sum_m \left(n, l, \nu, \lambda; L, j, m \right. \\ \left. n, l-1, \nu, \lambda; L-1, j-1, m \right)^2$$

Leur ensemble forme une suite de termes correspondant aux termes de la série du dénominateur :

$$\sum_n \sum_\nu \sum_l \sum_\lambda \sum_L \sum_j \sum_m f(n, \nu) = \sum_n \sum_\nu \sum_l \sum_\lambda \sum_L 3(2L+1) f(n, \nu) \\ < \sum_n \sum_\nu \{ 4(n^2 + \nu^2) + 3n\nu - 6(n + \nu) + 7 \} f(n, \nu).$$

Il est visible que κ est infinie.

Le résultat est évidemment général : les susceptibilités atomiques se révèlent infinies, tant qu'on fait appel à une statistique ne tenant pas compte du volume.

Il peut être utile de distinguer ce résultat de celui que nous a déjà révélé l'effet Stark. On peut échapper au premier par une statistique appropriée. Mais le second est irrémédiable et traduit un seuil d'ionisation pour chaque niveau spectral, ionisation qui est incluse dans la matrice-moment électrique.

§ 6. Susceptibilité des molécules biatomiques bipolaires (approximation harmonique). — Donnons d'abord les notations (Cf. *B. J.*, p. 172) : r désigne la distance des atomes, e leur charge électrique $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ leur masse réduite. $U(r)$ est l'énergie potentielle. $U'(r)$ et $U''(r)$ en sont les dérivées. r_j est le rayon moyen correspondant à l'état de rotation j .

Nous poserons :

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} f_j = \frac{h}{8\pi^2 \mu (r_j)^2} \\ g_j = \sqrt{12(f_j)^2 j(j+1) + (v_j)^2} \\ v_j = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{U_j''}{\mu}} \\ U_j'' = U''(r_j). \end{array} \right.$$

L'énergie sera :

$$(26) \quad W_j^n = U_j + hf_j j(j+1) + hg_j \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Les intensités sont définies par :

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} Z_{j,j-1}^{n,n} = -\varepsilon r_j \sqrt{\frac{j^2 - m^2}{4j^2 - 1}} \\ Z_{j,j-1}^{n,n-1} = Z_{j,j-1}^{n-1,n} = -\varepsilon r_j \sqrt{\frac{f_j n(j^2 - m^2)}{g_j(4j^2 - 1)}} \end{array} \right.$$

D'où :

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_m |Z_{j,j-1}^{n,n}|^2 = \frac{\varepsilon^2 (r_j)^2}{3} j \\ \sum_m |Z_{j,j-1}^{n,n-1}|^2 = \sum_m |Z_{j,j-1}^{n-1,n}|^2 = \frac{\varepsilon^2 (r_j)^2}{3} \frac{f_j}{g_j} n j. \end{array} \right.$$

Donnons encore les expressions de P^2 :

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} (P^2)_{j,m}^{n,n} = \varepsilon^2 (r_j)^2 \left\{ 1 + \frac{f_j}{g_j} (2n+1) \right\} \\ (P^2)_{j,m}^{n,n-1} = \varepsilon^2 (r_j)^2 \sqrt{\frac{f_j}{g_j} n} \\ (P^2)_{j,m}^{n,n-2} = \varepsilon^2 (r_j)^2 \frac{f_j}{g_j} \sqrt{n(n-1)}. \end{array} \right.$$

L'hypothèse de « rigidité du moment », ou de son carré $(P^2)_{jm}^{n,n}$, consisterait à rendre indépendant de j (c'est-à-dire de la centrifugation) l'expression :

$$(P^2)_{jm}^{n,n} = \epsilon^2 \left\{ (r_j)^2 + \frac{(2n+1)h}{8\pi^2\mu} \frac{1}{g_j} \right\}.$$

On ne peut obtenir ce résultat quel que soit n , car il faudrait que r_j et g_j fussent tous deux indépendants de j . Or, si r_j ne dépend pas de j , $U_j'' = U''(r_j)$ ne dépend pas de j ; v_j n'en dépend donc pas non plus. Par contre, g_j dépend de j , puisqu'on a :

$$g_j^2 = \alpha j(j+1) + \beta$$

où α et β sont deux constantes. La rigidité du moment ne peut donc être obtenue en toute rigueur.

Au moins peut-on chercher une « rigidité pratique », telle qu'il faille une centrifugation très énergique pour accroître r de façon appréciable. Cela suppose un potentiel dont le minimum est très abrupt, dont la dérivée seconde est considérable, c'est-à-dire une fréquence d'oscillation ν élevée. Il faudra donc supposer jf_j négligeable devant ν_j , tant que j n'est pas très grand.

Si, d'autre part, on suppose inopérantes dans le calcul de χ les fréquences élevées, c'est-à-dire toutes celles qui supposent $n \neq 0$ et j grand, r_j et ν_j deviennent indépendantes de j ; il en est de même de f_j et g_j et l'on a :

$$(30) \quad \left| \begin{array}{ll} f_j = f & (\text{fréquence de rotation}) \\ g_j = g = \nu & (\text{fréquence d'oscillation}) \end{array} \right.$$

Le résultat est double :

$(P^2)_{jm}^{n,n}$ devient indépendant de j .

$(P^2)_{jm}^{n,n'}$, pour $n' \neq n$, est négligeable vis-à-vis de $(P^2)_{jm}^{n,n}$.

La troisième et la quatrième hypothèses de Van Vleck sont ainsi réalisées simultanément.

(31) Il vient, en posant $\sigma = \epsilon r$:

$$(32) \quad W_j^o = U + \frac{h}{2} g + h f j(j+1)$$

$$(33) \quad (P^2)_{j,m}^{o,o} = \sigma^2 \left(1 + \frac{f}{g} \right).$$

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_m \left| Z_{j,j-1}^{n,n} \right|^2 = \frac{\sigma^2}{3} j \\ \sum_m \left| Z_{j,j-1}^{n,n-1} \right|^2 = \sum_m \left| Z_{j,j-1}^{n-1,n} \right|^2 = \frac{\sigma^2}{3} \frac{f}{g} n j. \end{array} \right.$$

Passant à la susceptibilité χ , nous obtenons :

$$(35) \quad \left\{ \begin{array}{l} \chi = \frac{1}{kT} \frac{\sum_j \sum_m \left| Z_{j,j-1}^{o,o} \right|^2 \frac{e^{-V_{j-1}^o} - e^{-V_j^o}}{V_j^o - V_{j-1}^o} + \sum_j \sum_m \left| Z_{j,j+1}^{o,o} \right|^2 \frac{e^{-V_j^o} - e^{-V_{j+1}^o}}{V_{j+1}^o - V_j^o}}{\sum_j \sum_m e^{-V_j^o}} \\ \\ = \frac{\sigma^2}{3kT} \frac{\sum_j j \frac{e^{-V_{j-1}^o} - e^{-V_j^o}}{V_j^o - V_{j-1}^o} + \sum_j (j+1) \frac{e^{-V_j^o} - e^{-V_{j+1}^o}}{V_{j+1}^o - V_j^o}}{\sum_j (2j+1) e^{-V_j^o}} \end{array} \right.$$

Posons :

$$(36) \quad t = \frac{kT}{hf}$$

Nous avons :

$$(37) \quad V_j^o - V_{j-1}^o = \frac{2j}{t}$$

D'où, pour (35) :

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} x &= \frac{\sigma^2}{6hf} \frac{\sum_j \left(e^{-v_j^0} - e^{-v_{j+1}^0} \right) + \sum_j \left(e^{-v_j^0} - e^{-v_{j+1}^0} \right)}{\sum_j (2j+1) e^{-v_j^0}} \\ &= \frac{\sigma^2}{3kT} \frac{1}{\sum_j \frac{(2j+1)}{t} e^{-\frac{j(j+1)}{t}}} \\ &= \frac{\sigma^2}{3hf} \frac{1}{\sum_j (2j+1) e^{-\frac{j(j+1)}{t}}} \end{aligned} \right.$$

Deux cas limites sont intéressants :

$$1^0 \quad \frac{kT}{hf} = t \ll 1.$$

Toutes les exponentielles de (38) sont nulles, à l'exception de la première, qui est fournie par $j=0$ et se réduit à l'unité. Il vient donc :

$$(39) \quad x = x_0 = \frac{\sigma^2}{3hf}.$$

$$2^0 \quad \frac{kT}{hf} = t \gg 1.$$

$\frac{2j+1}{t} e^{-\frac{j(j+1)}{t}}$ est fonction monotone décroissante de j (c'est la dérivée de $-e^{-\frac{j(j+1)}{t}}$). On a donc :

$$\begin{aligned} \int_{r+1}^{\infty} \frac{(2j+1)}{t} e^{-\frac{j(j+1)}{t}} dj &< \sum_{j=r+1}^{\infty} \frac{2j+1}{t} e^{-\frac{j(j+1)}{t}} \\ &< \int_r^{\infty} \frac{(2j+1)}{t} e^{-\frac{j(j+1)}{t}} dj. \end{aligned}$$

D'où :

$$te^{-\frac{(r+1)(r+2)}{t}} < \sum_{j=r+1}^{\infty} (2j+1)e^{-\frac{j(j+1)}{t}} < te^{-\frac{r(r+1)}{t}}$$

ou encore :

$$\sum_{j=0}^r (2j+1)e^{-\frac{j(j+1)}{t}} + te^{-\frac{(r+1)(r+2)}{t}} < \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)e^{-\frac{j(j+1)}{t}} < \sum_{j=0}^r (2j+1)e^{-\frac{j(j+1)}{t}} + te^{-\frac{r(r+1)}{t}}$$

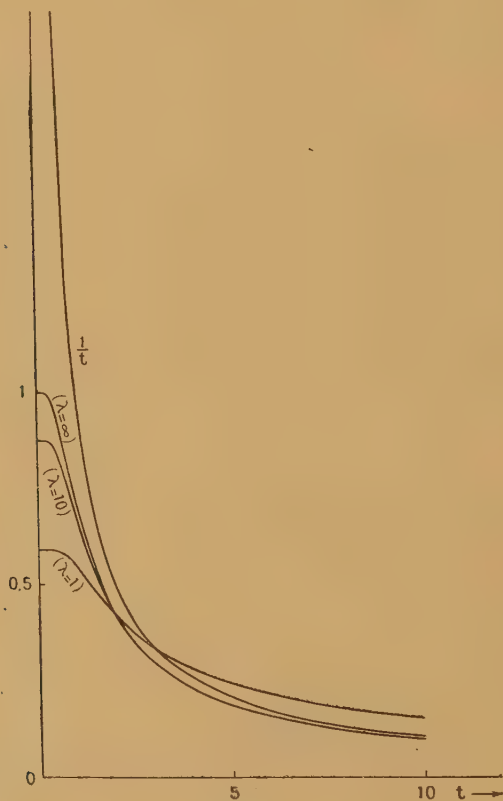


Fig. 3.

Ces inégalités sont valables quel que soit r . Si l'on suppose $\frac{r^2}{t}$ petit, on voit que le dénominateur de x reste compris entre deux séries :

$$t - (r + 1) + \frac{a_1}{t} + \frac{a_2}{t^2} + \dots$$

et

$$t + (r + 1) + \frac{b_1}{t} + \frac{b_2}{t^2} + \dots$$

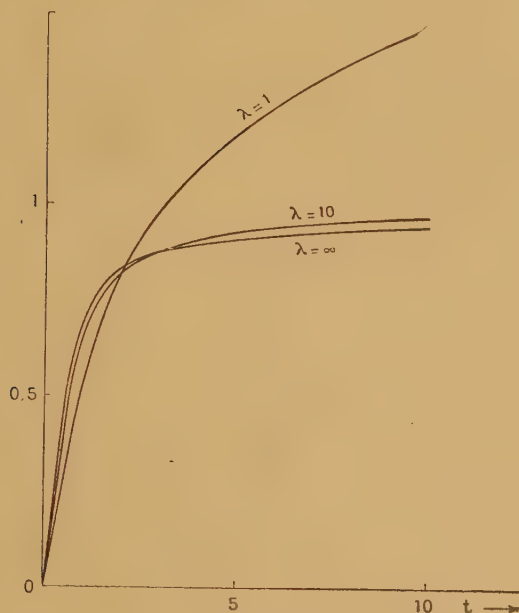


Fig. 4.

Il croît donc comme t , et l'on a, pour forme asymptotique de x :

$$(40) \quad x \approx f = \frac{x_0}{t} = \frac{\sigma^2}{3kT}.$$

La courbe complète $\frac{x}{x_0}$ est représentée, sur la figure 3, par la notation $\lambda = \infty$. Nous verrons plus tard la significa-

tion de cette notation. Dans la figure 4, et sous la même notation, est représentée la courbe :

$$t \frac{x}{x_0} (t).$$

Les valeurs numériques sont données au tableau I.

TABLEAU I

t	$\frac{x}{x_0}$	$t \frac{x}{x_0}$
0	1	0
0,1	1	0,1
0,2	0,99986	0,19997
0,3	0,99619	0,29886
0,4	0,98019	0,39208
0,5	0,94780	0,47394
0,6	0,90314	0,54188
0,7	0,85233	0,59663
0,8	0,80063	0,64050
0,9	0,75104	0,67594
1	0,70496	0,70496
2	0,41989	0,83978
3	0,29344	0,88032
4	0,22473	0,89892
5	0,18222	0,91110
6	0,15344	0,92064
7	0,13268	0,92876
8	0,11697	0,93576
9	0,10463	0,94167
10	0,09468	0,94680

Une double leçon peut déjà résulter de cette première étude.

1° La notion de « rigidité du moment » n'entraîne pas de *plano* la loi en $\sigma^2/3kT$. Il faut y joindre l'hypothèse que t est grand. La loi en $\alpha + \sigma^2/3kT$ n'est elle-même pas valable à toute température.

2° La figure 5 montre l'influence, pour diverses valeurs de t , des divers termes $(2j+1)e^{-\frac{j(j+1)}{t}}$. Pour coordonner les résultats, on a joint par un trait continu les points obtenus.

nus pour la même valeur de t et diverses valeurs entières de j . La très rapide décroissance de ces termes est frappante. Pour $t = 10$, le rapport de $j = 12$ à $j = 1$ est de 1 à 500.000.

C'est dire que, dans ces limites de variation de t , limites dans lesquelles la validité de la loi en $\frac{1}{t}$ est controuvée, seuls

les tout premiers niveaux interviennent dans le calcul. Or, pratiquement, si l'hypothèse de rigidité du moment n'est pas rigoureuse, elle est cependant excellente comme approximation : sur les premiers niveaux de rotation, la variation de r_j est insensible. Ce résultat nous incite à penser que l'on peut légitimement appliquer l'hypothèse de rigidité du moment à des cas dans lesquels la fréquence fondamentale de rotation f_0 ne peut

plus être considérée comme négligeable vis-à-vis de la fréquence fondamentale de vibration $g_0 = \nu_0$. Nous nous placerons donc, maintenant, dans le cas général, dans lequel nous introduisons cette hypothèse, quitte à vérifier la validité des résultats.

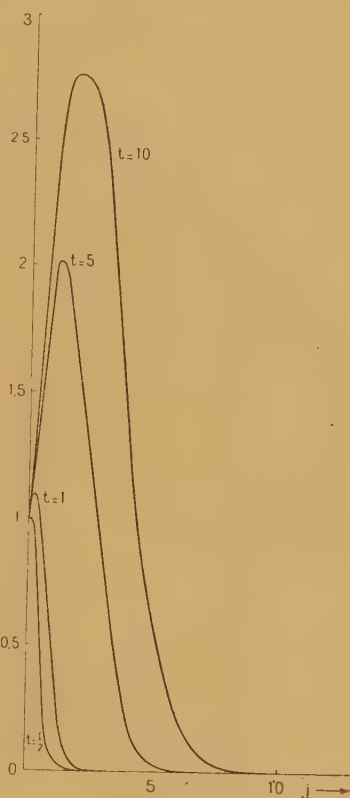


Fig. 5.

Nous poserons :

$$(41) \quad \left| \begin{array}{l} f_j = f_0 = f \\ v_j = v_0 = 2\lambda f \\ U_j = U_0 = U. \end{array} \right.$$

Il viendra :

$$(42) \quad \left| \begin{array}{l} g_j = 2f\sqrt{3j(j+1) + \lambda^2} \\ W_j^n = U + hf \{ j(j+1) + (2n+1)\sqrt{3j(j+1) + \lambda^2} \} \\ V_j^n = \frac{W_j^n}{kT} = \frac{U}{kT} + \frac{j(j+1) + (2n+1)\sqrt{3j(j+1) + \lambda^2}}{t} \end{array} \right.$$

À la *constante* près $\frac{U}{kT}$, que nous pouvons éliminer, puisque $e^{-\frac{U}{kT}}$ est facteur commun à toutes les exponentielles, nous pouvons écrire :

$$(43) \quad V_j^n = \frac{j(j+1) + (2n+1)\sqrt{3j(j+1) + \lambda^2}}{t}.$$

Tous les cas pratiques ressortissant à ces hypothèses seront décrits par les deux variables f (implicitement contenue dans la définition de t) et λ .

La première donne l'étalement spectral de la bande de rotation pure ; la seconde définit le rapport entre les fréquences fondamentales de vibration et de rotation. La température n'intervient qu'en liaison avec l'énergie de rotation. Le cas limite précédemment étudié s'obtient en faisant $\lambda = \infty$. Telle est l'origine de la notation à laquelle nous avons fait allusion plus haut.

Nous aurons :

$$(44) \quad \frac{x}{x_0} = \frac{\sum_n u_n(\lambda, t)}{\sum_n v_n(\lambda, t)}$$

avec :

$$(45) \quad \frac{x}{x_0} = \frac{\sigma^2}{3hf} \quad \left| \begin{array}{l} u_n(\lambda, t) = \sum_j u_{n,j}(\lambda) e^{-v_j^n} \\ v_n(\lambda, t) = \sum_j (2j+1) e^{-v_j^n} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
 u_{n,i}(\lambda) = & \frac{2(j+1)}{2(j+1) + (2n+1) \left[\sqrt{(3j+1)(j+2)} + \lambda^2 - \sqrt{3j(j+1)} + \lambda^2 \right]} - \frac{2j}{2j + (2n+1) \left[\sqrt{3j(j+1)} + \lambda^2 - \sqrt{3j(j-1)} + \lambda^2 \right]} \\
 & + \frac{(n+1)j}{(2n+3)\sqrt{3j(j+1)} + \lambda^2\sqrt{3j(j-1)} + \lambda^2 - 2j\sqrt{3j(j+1)} + \lambda^2 - (2n+1)[3j(j+1) + \lambda^2]} \\
 & + \frac{nj}{(2n-1)\sqrt{3j(j+1)} + \lambda^2\sqrt{3j(j-1)} + \lambda^2 - 2j\sqrt{3j(j+1)} + \lambda^2 - (2n+1)[3j(j+1) + \lambda^2]} \\
 & - \frac{(n+1)(j+1)}{(2n+1)\sqrt{3(j+1)(j+2)} + \lambda^2\sqrt{3j(j+1)} + \lambda^2 - 2(j+1)\sqrt{3(j+1)(j+2)} + \lambda^2 - (2n+3)[3(j+1)(j+2) + \lambda^2]} \\
 & - \frac{n(j+1)}{(2n+1)\sqrt{3(j+1)(j+2)} + \lambda^2\sqrt{3j(j+1)} + \lambda^2 - 2(j+1)\sqrt{3(j+1)(j+2)} + \lambda^2 - (2n-1)[3(j+1)(j+2) + \lambda^2]}
 \end{aligned}$$

Il faut observer qu'ici $\bar{x}_0$ n'est qu'une notation abrégative destinée à représenter $\sigma^2/3hf$ et ne désigne plus la susceptibilité pour $t = 0$. Cette dernière est, en effet, fonction de λ .

Le dénominateur :

$$\sum_n \sum_j (2j + 1) e^{-v_j^n}$$

peut être facilement sommé par rapport à l'indice n . A j donné,

$$\sum_n (2j + 1) e^{-v_j^n}$$

représente, en effet, la somme d'une progression géométrique de raison :

$$e^{-\frac{2\sqrt{3(j+1)+\lambda^2}}{t}}$$

et dont le premier terme est :

$$e^{-\frac{j(j+1)+\sqrt{3j(j+1)+\lambda^2}}{t}}$$

On a donc, pour ce dénominateur, la somme :

$$\sum_j e^{-\frac{j(j+1)+\sqrt{3j(j+1)+\lambda^2}}{t}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{2\sqrt{3(j+1)+\lambda^2}}{t}}}$$

Ainsi préparé, le calcul, pour λ donné, se poursuit sans difficulté, mais non sans longueur. Nous en donnons les résultats pour $\lambda = 1$ et pour $\lambda = 10$ (tableaux II et III). Ils sont représentés sur la figure 3. La figure 4 donne les fonctions $t \frac{x}{x_0}$ pour $\lambda = 1$ et pour $\lambda = 10$.

$\lambda = 1$ n'est pas un cas intéressant pour la pratique. Nous le donnons cependant, car, exagérant l'influence de la vibra-

tion, il permet de mieux saisir le sens de cette influence. Il montre, de façon très nette, l'exaltation de x pour t grand, sa réduction pour t petit et l'écart à la loi en $\frac{1}{t}$, toutes influences qui croissent lorsque λ diminue.

TABLEAU II

$\lambda = 1$			
t	$\frac{x}{x_0}$	$\frac{x_0}{x_0}$	$\frac{x'_0}{x_0}$
0	0,59087	0,54858	0,59087
0,1	0,59087	0,54858	0,59087
0,2	0,59113	0,54858	0,59087
0,3	0,59104	0,54857	0,59087
0,4	0,59068	0,54842	0,59069
0,5	0,58998	0,54757	0,58970
0,6	0,58629	0,54517	0,58674
0,7	0,58098	0,54054	0,58159
0,8	0,57276	0,53337	0,57329
0,9	0,56211	0,52379	0,56222
1	0,54998	0,51221	0,54882
2	0,41832	0,37438	0,38464
3	0,33171	0,27960	0,26386
4	0,2647	0,22080	0,18716
5	0,23890	0,18180	0,13806
6	0,21055	0,15429	0,10584
7	0,18927	0,13393	0,08406
8	0,17252	0,11828	0,06886
9	0,15891	0,10592	0,05792
10	0,14763	0,09589	0,05009

En même temps que x , nous donnons, dans les tableaux 2 et 3, sous la notation x_0 , le résultat du calcul de x effectué en supposant que les niveaux $n=0$ sont seuls existants. Si, en outre, on tient compte du *passage* de ces niveaux aux niveaux $n=1$, on obtient une nouvelle fonction x'_0 également portée sur les tableaux II et III.

TABLEAU III

$\lambda = 10$				
t	$\frac{x}{x_0}$	$\frac{x_0}{x_0}$	$\frac{x'_0}{x_0}$	
0	0,87547	0,87123	0,87547	
0,1	0,87547	0,87123	0,87547	
0,2	0,87544	0,87120	0,87544	
0,3	0,87423	0,86999	0,87423	
0,4	0,86711	0,86291	0,86711	
0,5	0,84968	0,84556	0,84968	
0,6	0,82179	0,81781	0,82179	
0,7	0,78657	0,78276	0,78657	
0,8	0,74776	0,74414	0,74776	
0,9	0,71011	0,70667	0,71011	
1	0,67003	0,66677	0,67003	
2	0,41352	0,41151	0,41352	
3	0,29458	0,29315	0,29459	
4	0,22829	0,22719	0,22830	
5	0,18619	0,18531	0,18622	
6	0,15719	0,15644	0,15721	
7	0,13600	0,13532	0,13600	
8	0,11990	0,11923	0,11984	
9	0,10717	0,10655	0,10710	
10	0,09696	0,09631	0,09681	

La figure 6 représente ces trois fonctions de t , pour $\lambda = 1$.

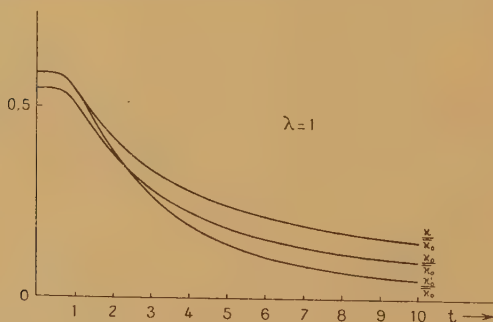


Fig. 6.

On observe que :

- 1° A très basse température, $x'_0 = x$.
- 2° A très haute température, x_0 représente mieux x que ne le fait x'_0 , bien que, toutefois, un écart subsiste.

3° Si $\lambda = 1$, il faut, pour obtenir la valeur correcte de x , faire intervenir un nombre considérable de niveaux d'oscillation. Désignons par x'_p ce que l'on obtient en admettant tous les niveaux $n \leq p$, ainsi que les passages issus de ces niveaux et ceux qui y aboutissent. Nous donnons, dans la figure 7 (appuyée par le tableau IV) la variation de x'_n/x_0 en

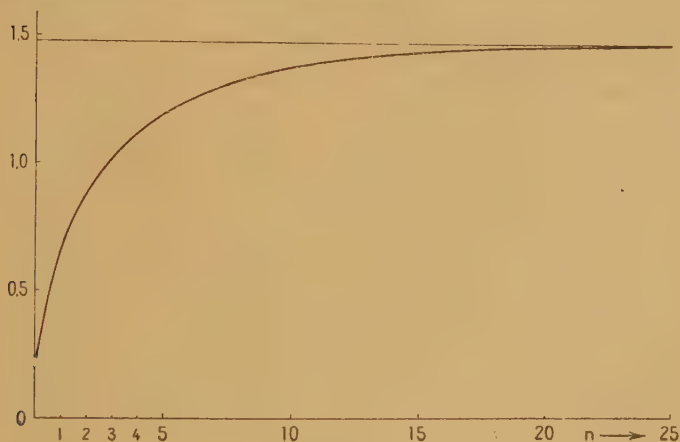


Fig. 7.

fonction de n , pour $\lambda = 1$ et pour $t = 10$. On voit qu'en prenant $n = 8$ on a x à 10 0/0 près. On prenant $n = 20$, on a x à 1 0/0. Il faut dépasser $n = 30$ pour obtenir x à 0,1 0/0, $n = 40$ pour obtenir x à 0,01 0/0. Le nombre des niveaux d'oscillation à introduire croît, d'ailleurs, très vite avec t .

Mais, dès que λ devient grand vis-à-vis de 1, l'écart entre x_0 et x s'atténue, pour les températures moyennes, à tel point que, pour $\lambda = 10$ et t compris entre 1 et 10, l'influence des niveaux $n > 0$ devient une petite correction. Pour $\lambda = 10$, $t = 10$, x'_0 représente x à 0,155 0/0 et x_0 représente x à 0,67 0/0.

En pratique, t sera généralement supérieure à 10, mais λ sera aussi supérieure à 10. En sorte que ces mêmes conclu-

TABLEAU IV

 $(\lambda = 1, t = 10)$

n	$\frac{\kappa'n}{\kappa_0}$	n	$\frac{\kappa'n}{\kappa_0}$
0	0,02148	15	0,14425
1	0,06784	16	0,14487
2	0,08928	17	0,14538
3	0,10286	18	0,14579
4	0,11252	19	0,14613
5	0,11976	20	0,14640
6	0,12535	21	0,14662
7	0,12971	22	0,14680
8	0,13317	23	0,14695
9	0,13593	24	0,14707
10	0,13815	25	0,14717
11	0,13993	...	...
12	0,14138	...	...
13	0,14254	...	...
14	0,14348	∞	0,14763

sions subsisteront : seuls les tout premiers niveaux d'oscillation sont opérants, à moins que l'on ne pose *volontairement* le problème des hautes températures. En présence d'expressions aussi complexes, nous ne pourrions apporter de réponse à ce problème.

..

A titre d'exemple numérique, nous tirons du mémoire de W. F. Colby et C. F. Meyer, *Astrophysic. J.*, **53** (1921), p. 300, les données relatives à HCl; du mémoire de E. S. Imes, *Astrophysic. J.*, **50** (1919), p. 251, nous tirons les données, moins précises, relatives à HBr et HI.

	$2f$	g
HCl	20,889	2 876
HBr	17	2 557
HI	21	3 968

Les fréquences $2f$ et g sont exprimées en cm^{-1} .

Avec $\left\{ \begin{array}{l} k = 1,37 \cdot 10^{-16}. \\ h = 6,55 \cdot 10^{-27}, \end{array} \right.$ il en résulte le tableau suivant :

	λ	$\frac{T}{t}$
HCl	138	15,0
HBr	150	12,2
HI	189	15,1

On voit d'abord que λ est très élevé : ces vapeurs suivent, avec une excellente approximation, notre courbe $\lambda = \infty$.

Ensuite, l'unité de température, qui définit la « température réduite » t , s'établit très bas, à une température pour laquelle nous ne pouvons plus parler de vapeur. En sorte que, pour toutes les températures pratiques, les vapeurs HCl, HBr, HI suivront très exactement la loi de *Langevin-Debye*, sans terme constant.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Production d'atomes matériels à grande énergie.
Résultats obtenus.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 mai 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

